

Université de Limoges

**ED 614 - Chimie , Environnement, Géosciences, Agrosciences
(CEGA)**

Peirene – EA7500

Thèse pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université de Limoges

Chimie Environnement

Présentée et soutenue par
Sylvain Bascle

Le 10 décembre 2020

**Caractérisation et stabilité de la matière organique des sédiments
de grandes retenues**

Thèse dirigée par **Michel Baudu et Isabelle Bourven**

JURY :

Président du jury

M. Emmanuel Joussein, Professeur, PEIRENE, Université de Limoges

Rapporteurs

Mme. Mélanie Davranche, Professeure, UMR 6118, Université de Rennes 1

M. Eric Van Hullebusch, Professeur, UMR 3454, IPGP, Université de Paris

Examineurs

M. Michel Baudu, Professeur, PEIRENE, Université de Limoges

Mme. Isabelle Bourven, Maître de Conférences, PEIRENE, Université de Limoges

M. Brice Mourier, Chargé de Recherche, UMR 5023, LEHNA, Université de Lyon 1

Invités

M. Tim Kestens, Ingénieur, EDF

*« Il faut traiter les choses légères avec sérieux et
il faut traiter les choses graves avec légèreté »*

Alphonse Daudet

Remerciements

Je tiens, tout d'abord, à remercier tous les membres du jury, et tout particulièrement les Professeurs Mélanie Davranche et Eric VanHullebusch, d'avoir accepté de rapporter ce travail.

Je souhaite également remercier Michel Baudu et Vincent Sol de m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire, le Groupement de Recherche Eau, Sol et Environnement (GRESE), qui a ensuite intégré le laboratoire PEIRENE.

J'adresse également mes remerciements à mes Directeurs de Thèse, Isabelle Bourven, pour son soutien indéfectible tout au long de ces travaux, et Michel Baudu pour sa patience et sa sympathie.

Je remercie le laboratoire PEIRENE – axe eau, sans qui ce projet n'aurait pu aboutir, ainsi que l'ensemble de son personnel, pour son accueil chaleureux.

Je remercie les étudiants, qui se sont impliqués dans ce projet, pour leur contribution.

Nous y voilà ! La dernière page qui débute ce manuscrit et m'amène à faire, non sans émotion, le bilan de la thèse, de ces quatre années et des personnes qui m'ont accompagnées. C'est le cœur lourd, mais léger, que je retrace le chemin depuis mon arrivée et que je souhaite remercier toutes celles et ceux qui ont contribué à ce travail.

Je remercie toute l'équipe du « GRESE » sans qui, toutes ces années n'auraient pas été pareils.

Je ne saurais trop remercier ma Directrice de Thèse, Isabelle, pour son investissement et pour son soutien tout au long de cette période, avec mon caractère « en dent de scie ». Merci Isabelle pour m'avoir tant apporté, pour tous ces moments passés à discuter dans ton bureau, mais également pour toutes ces petites attentions qui m'ont permis de garder le sourire tout au long de ces années.

Je remercie, Michel Baudu, Véronique Deluchat, Emmanuel Joussein, Valentin Robin, Malgorzata Grybos, François Bordas, Rémy Buzier, Stephen Midgley, Gilles Guibaud, Marion Rabiet, Alexandra Courtin-Nomade et Maryline Soubrand, pour leurs conseils, et leur soutien.

Je tiens à remercier Patrice Fondanèche et Sophie Lissalde, pour leur aide précieuse et pour avoir pris soin de moi en me rappelant de mettre ma blouse !

Merci à tous les stagiaires, William, David, Asmaa, Lisa, Damien, et Florian, que j'ai eu la chance d'encadrer, et à qui j'espère avoir apporté autant qu'ils ont pu m'apporter.

Je remercie tout particulièrement Robin, Matthias, Valentin, Mélodie, Hélène et Eloi, qui sont devenus avec le temps de vrais amis. Merci pour tous ces moments de partage scientifiques, sportifs, festifs, apéritifs, ... bref magnifiques ! Il y aurait tellement de choses à dire. Merci à vous tous.

Merci Julie pour ces petits moments passés ensemble.

Je remercie tous les doctorants que j'ai eu l'occasion de croiser au laboratoire, avec qui j'ai pu échanger et rigoler.

Enfin, le meilleur pour la fin, je remercie Karine, Loulou et Manue, pour leur gentillesse, leurs attentions et leurs rires.

Je remercie également toute l'équipe ENSILienne du GRESE, Geneviève, Virginie, Corinne, Séverine et Serge, avec qui j'ai eu l'occasion de partager de nombreux moments bonheur, autour d'un café, d'un repas ou autour du COTmètre. Je remercie Serge, pour son accueil au sein du laboratoire d'ODESSOL et pour ses conseils précieux.

Un grand merci à l'ADPlim pour ces moments de convivialité. Mais également merci à son équipe pour leur investissement et les nombreuses « réunions » j'ai pu partager avec eux.

Je remercie ma chérie, Claire, qui partage ma vie depuis mon arrivée à Limoges. Merci chaton, de m'avoir soutenu et supporté, mais surtout merci !

Je remercie également ma famille, mon père et ma mère, qui ont toujours cru en moi et m'ont tant appris. Je remercie ma sœur, mon beau-frère et mes trois nièces, pour tout leur soutien et leurs sourires plein de vie.

Je remercie ma deuxième famille : mes amis de Lozère et de Clermont. Merci mes frérots et mes fratés !

Merci à toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à ce projet.

Droits d'auteurs

Cette création est mise à disposition selon le Contrat :

« **Attribution-Pas d'Utilisation Commerciale-Pas de modification 3.0 France** »

disponible en ligne : <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/fr/>



Table des matières

| | |
|---|----|
| Introduction | 1 |
| Partie I. Etude bibliographique..... | 5 |
| I.1. La matière organique des sédiments lacustres | 5 |
| I.1.1. Importance de la matière organique sédimentaire | 5 |
| I.1.1.1. Contexte | 5 |
| I.1.1.2. Impact des retenues d'eau et leurs sédiments sur l'environnement proche..... | 6 |
| I.1.1.3. Impact des retenues et de leurs sédiments sur le climat | 7 |
| I.1.1.3.1. Emissions de gaz à effet de serre..... | 7 |
| I.1.1.3.2. Limiter l'impact par la gestion sédimentaire | 9 |
| I.1.1.3.2.1. Gestion préventive | 9 |
| I.1.1.3.2.2. Gestion curative | 10 |
| I.1.1.4. La matière organique et la gestion des sédiments..... | 12 |
| I.1.2. Caractéristique des sédiments..... | 15 |
| I.1.2.1. Généralités | 15 |
| I.1.2.2. Dynamique des paramètres bio-physico-chimiques des retenues | 15 |
| I.1.2.2.1. Les dynamiques au sein de la colonne d'eau | 15 |
| I.1.2.2.2. Les dynamiques au sein du sédiment..... | 19 |
| I.1.2.3. Description de la fraction minérale | 20 |
| I.1.2.4. Composition de la fraction organique | 24 |
| I.1.2.4.1. Généralités | 24 |
| I.1.2.4.2. Description et composition de la matière organique des sols et sédiments | 24 |
| I.1.2.4.2.1. La biomasse vivante | 24 |
| I.1.2.4.2.2. La matière organique fraîche ou substances dites « non humiques » | 27 |
| I.1.2.4.2.3. Les substances dites « humiques » | 32 |
| I.1.2.4.2.4. La matière organique réfractaire | 34 |
| I.1.2.5. Agencement de la matière organique avec la matrice minérale | 34 |
| I.1.2.6. Etude de la matière organique | 35 |
| I.1.2.6.1. Méthodes d'étude de la matière organique | 35 |
| I.1.2.6.2. Les méthodes d'extraction de la matière organique..... | 40 |
| I.1.2.6.3. Fractionnement de la matière organique..... | 40 |
| I.1.2.6.3.1. Extraction de la phase labile | 40 |
| I.1.2.6.3.2. Fractionnement par la polarité..... | 40 |
| I.1.2.6.3.3. Fractionnement par classe de familles biochimiques..... | 41 |
| I.1.2.6.3.4. Fractionnement par la taille | 41 |
| I.1.2.6.3.5. Fractionnement avancé..... | 41 |
| I.1.3. Origine de la matière organique sédimentaire | 43 |
| I.1.3.1. Les apports autochtones..... | 43 |
| I.1.3.2. Les apports allochtones | 44 |
| I.1.4. Contribution et caractéristiques des apports autochtones et allochtones | 46 |
| I.2. Les voies de transformation de la matière organique des sédiments | 47 |
| I.2.1. Généralités | 47 |
| I.2.1.1. Développement bactérien et activité microbiologique | 47 |

| | |
|---|----|
| I.2.1.1.1. La croissance des micro-organismes et en particulier des bactéries..... | 47 |
| I.2.1.1.2. Facteurs déterminant le taux de croissance..... | 49 |
| I.2.2. Mécanismes de biotransformation de la matière organique | 54 |
| I.2.2.1. Généralités | 54 |
| I.2.2.2. Minéralisation de la matière organique en milieu naturel..... | 55 |
| I.2.2.3. Minéralisation par voie aérobie..... | 57 |
| I.2.2.4. Minéralisation par voie anaérobie..... | 57 |
| I.2.3. Concept d'humification et de potentiel thermodynamique de la matière organique | 60 |
| I.2.4. L'impact de la fraction minérale sur l'évolution de la matière organique..... | 62 |
| I.2.4.1. La reconsidération de la stabilité de la matière organique au sein des matrices organo-minérales | 62 |
| I.2.4.2. Stabilité et nature chimique intrinsèque de la matière organique..... | 64 |
| I.2.4.3. Impact de l'inclusion de la matière organique dans la matrice minérale : les interactions organo-minérales | 65 |
| I.2.4.4. L'inaccessibilité physique | 67 |
| I.2.4.5. Stabilité et facteurs environnementaux..... | 70 |
| I.3. Conclusion de l'étude bibliographique..... | 71 |
| Partie II. Matériel et méthodes..... | 73 |
| II.1. Méthodes..... | 73 |
| II.1.1. Prélèvement et préparation des sédiments..... | 73 |
| II.1.1.1. Prélèvement des sédiments | 73 |
| II.1.1.2. Préparation des sédiments..... | 73 |
| II.1.2. Méthodes de caractérisation classiques des sédiments | 76 |
| II.1.2.1. Détermination de la masse sèche et de la masse sèche volatile | 76 |
| II.1.2.2. Analyse élémentaire du sédiment | 76 |
| II.1.2.3. Analyse granulométrique des sédiments..... | 77 |
| II.1.2.4. Analyses minéralogiques du sédiment | 77 |
| II.1.2.4.1. Dosage des carbonates | 77 |
| II.1.2.4.2. Caractérisation minéralogique | 77 |
| II.1.2.5. Mesure par écho-sondage | 77 |
| II.1.3. Méthode d'extraction de la matière organique des sédiments | 79 |
| II.1.4. Méthodes d'incubation du sédiment | 83 |
| II.1.4.1. Incubation aérobie par la méthode Oxitop© | 83 |
| II.1.4.2. Incubation aérobie en batchs | 85 |
| II.1.4.2.1. Mise en place des batchs | 85 |
| II.1.4.2.2. Détermination de la consommation en O ₂ | 86 |
| II.1.4.3. Incubation du sédiment en condition anaérobie | 89 |
| II.1.4.3.1. Mise en œuvre des BMP (potentiel méthane biochimique) | 89 |
| II.1.4.3.2. Mesure de la quantité et la nature du biogaz | 90 |
| II.1.5. Méthodes de caractérisation des fractions..... | 92 |
| II.1.5.1. Analyse élémentaire du carbone et de l'azote | 92 |
| II.1.5.1.1. Analyse du carbone par COT-métrie et NT-métrie :..... | 92 |
| II.1.5.1.2. Protocole d'analyse élémentaire | 92 |
| II.1.5.2. Dosage colorimétrique des formes du carbone et de l'azote | 93 |
| II.1.5.2.1. Les sucres totaux | 93 |

| | |
|--|-----|
| II.1.5.2.2. Les protéines et les phénols | 93 |
| II.1.5.2.3. Les acides aminés | 94 |
| II.1.5.2.4. Les ions ammoniums | 94 |
| II.1.5.2.5. Les ions nitrates et nitrites | 94 |
| II.1.5.3. Dosage des anions par chromatographie ionique..... | 95 |
| II.1.5.4. Dosage spectrophotométrique des métaux dissous | 95 |
| II.1.5.5. Analyse par spectrofluorimétrie | 95 |
| II.1.5.6. Analyse par chromatographie d'exclusion stérique..... | 97 |
| II.1.6. Méthodes de mesure de l'activité microbiologique..... | 98 |
| II.1.6.1. Mesure de l'indice d'activité hydrolytique | 98 |
| II.1.6.2. Mesure de l'indice d'activité méthanogène | 98 |
| II.2. Matériel : Produits et appareillage | 101 |
| II.2.1. Les produits..... | 101 |
| II.2.2. L'appareillage | 102 |
| Partie III. Résultats | 103 |
| III.1. Caractérisation de la matière organique des sédiments et impact sur sa biodégradabilité | 103 |
| III.1.1. Introduction..... | 103 |
| III.1.2. Organic matter characterization: biochemistry and interactions | 106 |
| III.1.2.1. Introduction | 106 |
| III.1.2.2. Results and Discussion | 108 |
| III.1.2.2.1. Sample characterization | 108 |
| III.1.2.2.2. Optimization of an extraction method..... | 108 |
| III.1.2.2.2.1. Chemical extraction optimization..... | 109 |
| III.1.2.2.2.2. Physical extraction optimization | 110 |
| III.1.2.2.3. Composition of the OM sediment..... | 111 |
| III.1.2.2.3.1. Carbon and nitrogen elementary distribution | 111 |
| III.1.2.2.3.2. OM sediment composition..... | 113 |
| III.1.2.2.3.3. OM nature distribution and interaction..... | 118 |
| III.1.2.3. Conclusion | 124 |
| III.1.3. Aerobic degradation of the organic matter depending on its interaction | 125 |
| III.1.3.1. Introduction | 125 |
| III.1.3.2. Results and discussion..... | 126 |
| III.1.3.2.1. Sample characterization | 126 |
| III.1.3.2.2. Characterization | 127 |
| III.1.3.2.3. Chemical extraction and total BOD | 129 |
| III.1.3.2.3.1. Total extracted carbon..... | 129 |
| III.1.3.2.3.2. Extraction phases..... | 129 |
| III.1.3.2.4. Potential bioavailability of the linked organic matter fractions..... | 131 |
| III.1.3.2.5. Aerobic biodegradability of "free" phases A, D and F | 134 |
| III.1.3.3. Conclusion | 138 |
| III.1.4. Comparaison de biodégradation de la matière organique en condition aérobie et anaérobie..... | 139 |
| III.1.4.1. Introduction | 139 |
| III.1.4.2. Résultats | 140 |
| III.1.4.2.1. Distribution de C et N de la matière organique extraite | 140 |

| | |
|--|-----|
| III.1.4.2.2. - Evolutions de C et N selon les conditions du milieu | 142 |
| III.1.4.2.2.1. Conditions anaérobies..... | 143 |
| III.1.4.3. Conclusion | 143 |
| III.1.5. Conclusion intermédiaire | 144 |
| III.2. Outils de suivi de la dégradation de la matière organique | 149 |
| III.2.1. Introduction..... | 149 |
| III.2.2. Outils pour déterminer le potentiel méthane d'une retenue..... | 151 |
| III.2.2.1. Introduction | 151 |
| III.2.2.2. Résultats et discussion..... | 153 |
| III.2.2.2.1. Caractérisation générale de échantillons | 153 |
| III.2.2.2.2. Mise au point des BMP | 153 |
| III.2.2.2.3. Evolution de la nature du biogaz des sédiments | 157 |
| III.2.2.2.4. Evolution des indices de méthanisation | 160 |
| III.2.2.3. Conclusion | 164 |
| III.2.3. Consommation en oxygène du sédiment lors de sa remise en suspension | 165 |
| III.2.3.1. Introduction | 165 |
| III.2.3.2. Résultats et discussion..... | 167 |
| III.2.3.2.1. Présentation générale des échantillons | 167 |
| III.2.3.2.2. Evolution de la consommation en O ₂ du sédiment..... | 168 |
| III.2.3.2.3. Processus de consommation en O ₂ | 168 |
| III.2.3.2.4. Quantité d'O ₂ consommé..... | 173 |
| III.2.3.3. Conclusion | 174 |
| III.2.4. Conclusion intermédiaire | 175 |
| Conclusion et perspectives..... | 177 |
| Références bibliographiques | 185 |
| Annexes | 219 |

Table des illustrations

| | |
|--|----|
| Figure 1 : Représentation de l'évolution du nombre de retenues hydroélectriques construites, en construction, et à venir (d'après Lehner <i>et al.</i> 2011 et Zarfl <i>et al.</i> 2014)..... | 6 |
| Figure 2 : Représentation des différentes méthodes de gestion sédimentaire (d'après Wang et Hu 2009 et Chamoun <i>et al.</i> 2016)..... | 10 |
| Figure 3 : Diagramme de Basson représentant l'efficacité de plusieurs techniques de gestion des sédiments en fonction des conditions hydromorphologiques des retenues selon K_t et K_w (adapté de Basson 1996 ; Tigrek et Aras 2011 ; Chamoun <i>et al.</i> 2016)..... | 11 |
| Figure 4 : Evolution des conditions physico-chimiques de la colonne d'eau : a) en fonction des zones de stratification ; b) exemples de profils d'eau des lacs de montagne de Corne, de Marlet et d'Arpont lors de l'été 2016 (d'après le Rapport annuel 2016 de l'Observatoire des lacs d'altitude et Wetzel (2001)). | 18 |
| Figure 5 : Schéma de l'évolution des conditions physico-chimiques et de l'activité microbiologique dans le sédiment en fonction de la profondeur (d'après Alderson <i>et al.</i> 2016)..... | 20 |
| Figure 6 : Protection de la surface du sol par la végétation vis-à-vis des phénomènes d'érosion (d'après Bichet et Campy 2013)..... | 21 |
| Figure 7 : Conditions et procédés des phénomènes de transport et de sédimentation des particules en milieu aquatique (d'après Anger 2014)..... | 22 |
| Figure 8 : Evolution de la granulométrie des sédiments en fonction de la position de la retenue..... | 22 |
| Figure 9 : Exemple de contribution des différents types de MO au sein du sol (d'après Schwenke 2004 et Saenger 2013)..... | 24 |
| Figure 10 : Représentation des espèces majeures composant la macrofaune benthique des sédiments lacustres (d'après Likens 2010) : (a) nématode (2 mm) ; (b) gastrotrich (0,2 mm) ; (c) bdelloid rotifer (0,1 mm) ; (d) ploimate rotifer (0,1 mm) ; (e) tubificid oligochaete (50 mm) ; (f) hydrobiid snail (3 mm) ; (g) bivalve Dreissena (20 mm) ; (h) unionid bivalve (75 mm) ; (i) cladoceran (1 mm) ; (j) amphipod (10 mm) ; (k) mysid shrimp (20 mm) ; (l) ephemerid mayfly (20 mm) ; (m) chironomid (10 mm) ; (n) phantom midge Chaoborus (10 mm). | 26 |
| Figure 11 : Distribution des principales familles biochimiques de la MO (protéines, glucides, lipides et lignines), de différents groupes d'organismes vivants, en % (issu de Baudin <i>et al.</i> 2017 et d'après Huc 1980). | 27 |
| Figure 12 : Structure chimique de l'assemblage de molécules de glucose par polymérisation par liaison β 1-4 en cellulose. | 29 |
| Figure 13 : Représentation des différents niveaux d'organisation des protéines (http://www.reflexions.uliege.be)..... | 30 |
| Figure 14 : Représentation des principaux monomères constituant la lignine : 1) acide coumarylique, 2) acide coniférylique, 3) sinapylique, et 4) d'un exemple d'agencement des monomères de lignine (d'après Adler 1977). | 31 |

| | |
|--|----|
| Figure 15 : Représentation des principaux groupements fonctionnels, de la composition élémentaire, et d'un exemple de proposition de la structure des substances humiques (d'après Stevenson 1994 ; Steelink 1985 et Calvet 2003). | 32 |
| Figure 16 : Représentation de l'évolution des propriétés des composés humiques, fulviques et humine au cours de « l'humification » de la MO (d'après Schnitzer 2015). | 33 |
| Figure 17 : Illustration des différents processus d'agencement de la MO au sein d'une matrice minérale (issu de Kögel-Knabner et Amelung 2014). | 35 |
| Figure 18 : Evolution du nombre de cellules, en fonction du temps, d'une population microbienne en milieu fermé (échelle logarithmique) (d'après Willey <i>et al.</i> 2016). | 48 |
| Figure 19 : Modèle de l'évolution du taux de croissance d'une population de micro-organismes en fonction : a) de la température, pour une bactérie mésophile ; b) du pH pour une bactérie neutrophile (d'après Delhalle 2012 ; Willey <i>et al.</i> 2016). | 50 |
| Figure 20 : Evolution du taux de croissance en fonction de la concentration en substrat selon le modèle de Monod (d'après Willey <i>et al.</i> 2016). | 52 |
| Figure 21 : Evolution du taux de croissance au cours du temps d'une population bactérienne dans un milieu constitué de glucose et cellulose. | 53 |
| Figure 22 : Schéma représentant les étapes de mise à disposition de la MO par les micro-organismes (d'après Calvet <i>et al.</i> 2015). | 55 |
| Figure 23 : Composés inorganiques formés en présence d'oxygène à partir d'éléments organiques (Calvet <i>et al.</i> 2015). | 57 |
| Figure 24 : Schéma récapitulatif des différentes étapes de la digestion anaérobie. | 58 |
| Figure 25 : Composés organiques formés en absence d'oxygène à partir d'éléments organiques (Calvet <i>et al.</i> 2015). | 60 |
| Figure 26 : Schéma des voies d'humification à partir de résidus végétaux (Calvet 2003). | 61 |
| Figure 27 : Représentation de l'intérêt de l'évolution des méthodes d'analyses de la MO des sols, et de leur impact sur sa représentation (d'après Schmidt <i>et al.</i> 2011). | 62 |
| Figure 28 : Schéma représentant les différents processus de stabilisation de la MO. | 63 |
| Figure 29 : Représentation du temps de résidence moyen de différents composés biochimiques. (selon Schmidt <i>et al.</i> 2011). | 65 |
| Figure 30 : Représentation de la contribution des différents processus de stabilisation sur le temps de résidence de la MO (Kögel-Knabner et Kleber 2011). | 66 |
| Figure 31 : Représentation de l'organisation de la MO en fonction de ses interactions avec la matrice organo-minérale au sein d'un sol (d'après Wershaw 1993, 2004 ; Kleber <i>et al.</i> 2007 ; Saenger 2013). | 68 |
| Figure 32 : Schéma de l'évolution de la MO dans les matrices organo-minérales selon la représentation du « soil continuum model » (d'après Lehmann et Kleber 2015). | 69 |
| Figure 33 : Schéma représentant l'emplacement géographique des retenues et des points de prélèvement au niveau des retenues étudiées. Avec pour la retenue de Champsanglard a) la | |

| | |
|--|-----|
| position des prélèvements réalisés en 2016 et 2017 ; b) la position des prélèvements réalisés en 2019..... | 75 |
| Figure 34 : Protocole d'extraction séquentielle physico-chimique de la MO sédimentaire..... | 82 |
| Figure 35 : Schéma du système expérimental utilisé, avec les concentrations en O ₂ ([O ₂]), en cations ([cations]), en Fe ([Fe ^{II} /Fe _{total}]) et Mn ([Mn ^{II} /Mn _{total}]) mesurées en mgO ₂ /L, l'activité hydrolytique (FDA) mesurée en U.A. abs/h et le potentiel red-ox (Eh) mesuré en mV..... | 86 |
| Figure 36 : Système expérimental utilisé pour déterminer le potentiel de production en biogaz. | 89 |
| Figure 37 : Exemple de chromatogramme de l'analyse du biogaz, avec les différents gaz séparés, et leurs temps de rétention respectifs..... | 91 |
| Figure 38 : Position sur la MEEF, des différents pics, et régions, caractéristiques de la MO naturelle. Position du maxima des pics par des points, division de la MEEF en 5 régions séparées par des lignes en pointillé (extrait de Chen <i>et al.</i> 2003)..... | 97 |
| Figure 39: Comparison of extracted carbon distribution across the various phases during the chemical extraction step from CSG dam sediment: a) distribution of extracted carbon quantities by phase for the range of conditions tested, expressed in % total carbon (n=1); b) cumulative quantity of extracted carbon with the number of washings per each step, expressed in mgC/g _{sediment} | 110 |
| Figure 40: Distribution of carbon and nitrogen in the total OM extracted from four dam sediments: a) chemically extracted, physically extracted and residual OM are based on solid elementary analyzer measurements (expressed in % of total carbon and nitrogen); and b) distribution of chemically extractable fractions based on COT-NT meter measurements (expressed in % of extracted carbon and nitrogen) (n=2, except for Phase G where n=1).. | 112 |
| Figure 41: Optical microscopic images of the free particulate OM (rfPOM) isolated from the four dam sediments: a) spore, b) spore, c) degraded root fragment, d) preserved lignocellulosic fragment, e) degraded lignocellulosic fragment, f) opaque lignocellulosic fragment, g and h) fragments of tegument, i) micro algae, j) poly-framboidal pyrite, k) gray amorphous organic matter, l) red amorphous organic matter and jellified fragments (identified according to Sawlowicz (1993) and Marchand (2003)). | 115 |
| Figure 42: Nature of the OM over the various extraction phases: a) phenol, carbohydrate, protein and amino acid mean contribution to COM for the four dam sediments (expressed as %C) and evolution of OM fluorescence of the deconvoluted component with $\lambda_{\text{emission}} > 380 \text{ nm}$ (expressed as AU _{intensity} /mgC); b) protein, amino acid, ammonium and nitrogen oxide mean contribution to the NOM for the four samples (expressed as %N) (n=2). | 118 |
| Figure 43: Distribution of phenol, carbohydrate, protein, amino acid, ammonium (NH ₄ ⁺) and nitrogen oxides (NO _x) constituting the dam sediment organic matter vs. the extracted phases (expressed in % of compound extracted per phase / total extracted compound) (n=2). | 123 |
| Figure 44: Extracted carbon distribution among the various linked OM Phases (A to H), expressed in % of total carbon (TC) (Phases A to F: n = 2; Phases G and H: n = 1). | 130 |
| Figure 45: a) Biological Oxygen Demand in 20 days for the extraction phases still in the sediment, [BOD ₂₀] ^{*L} , as determined through the residues (mgO ₂ /mgC _(n)); b) contribution of | |

| | |
|--|-----|
| Biological Oxygen Demand in 20 days for each phase, $BOD_{20(n)}$, up to the full sediment | |
| Biological Oxygen Demand in 20 days, BOD_{20} , expressed as in % terms..... | 132 |
| Figure 46: Characterization of the C/N ratio for the various extraction phases (Phases A to F: n = 2; Phases G and H: n = 1)..... | 133 |
| Figure 47: Biological Oxygen Demand of the free OM extracted Phases (A, D, F), as directly determined on the extracted phases (in $mgO_2/mgC_{(n)}$). | 135 |
| Figure 48: Analysis of the impact of 0.1 M NaOH with Steric Exclusion Chromatography a) on starch; b) on cellulose..... | 137 |
| Figure 49 : Taux de C extrait aux différentes phases d'extraction des échantillons de sédiment de CSG et SP, exprimées $mg_C/g_{sédiment}$, à t = 0 et après 20 jours d'incubation a) en condition aérobie, et b) en condition anaérobies (n = 2). | 140 |
| Figure 50 : Taux de N extrait aux différentes phases d'extraction des échantillons de sédiment de CSG et SP, exprimées $mg_N/g_{sédiment}$, à t = 0 et après 20 jours d'incubation a) en condition aérobie, et b) en conditions anaérobies (n = 2). | 141 |
| Figure 51 : Evolution des ratios de C et N dans les différentes phases d'extraction, pour les échantillons de CSG et SP, exprimées en % de $C_{initial}$ et % de $N_{initial}$ par phase, après 20 jours d'incubation a) en condition aérobie, et b) en condition anaérobies..... | 142 |
| Figure 52 : Evolution de la pression (en mbar), en fonction du temps d'incubation, pour les différents ratios solide/liquide (en $g_{sédiment}/L$) et volumes d'atmosphère (V_{atm} en mL) ; n = 2. | 155 |
| Figure 53 : Evolution de la quantité et la nature du biogaz produit, après 20 jours d'incubation, en fonction du ratio solide/liquide (en $g_{sédiment}/L$) et des volumes d'atmosphère (V_{atm} en mL), A) quantité de biogaz produite (exprimée en $\mu mole$ par gramme de sédiment), B) composition en CH_4 , CO_2 , N_2 du biogaz (exprimée en %) ; n = 2. | 156 |
| Figure 54 : Quantité de biogaz produit (exprimée en $\mu mole/g$ de carbone) et composition en CH_4 , CO_2 , N_2 : A) entre 0 et 7 jours d'incubation, B) entre 7 et 20 jours d'incubation, C) totale sur 20 jours d'incubation ; n=2..... | 158 |
| Figure 55 : Evolution de l'activité microbologique à différents temps d'incubation (t = 0 jours, t = 7 jours et t = 20 jours), A = activité hydrolytique (exprimée en absorbance de FDA à 490nm / gramme de carbone), B = activité méthanogène (exprimée en intensité de fluorescence de coF_{420} / gramme de carbone) ; n = 2..... | 160 |
| Figure 56 : densité in situ du sédiment, pour les différents prélèvements (exprimé en unité arbitraire)..... | 163 |
| Figure 57 : Suivi de la concentration en O_2 dans un batch préparé avec le sédiment de Vassivière, exprimé en % de saturation en O_2 du milieu, à 1°C de t = 0 à t = 10h et à 20°C durant 20 jours. | 168 |
| Figure 58 : Evolution des conditions physico-chimiques lors de la remise à l'air, à 1°C, des échantillons de sédiment de CSG 1, CSG 2, VSV 1 et VSV 2 : a) évolution de la concentration en O_2 (mg/L) et du potentiel red-ox (mV) ; b) évolution de la concentration en FDA (U.A./ $g_{sédiment}/heure$), de la concentration en ammonium, nitrates et sulfates (mg/L), ces dernières sont inférieures aux limites de détection des méthodes respectives. | 171 |

Figure 59 : Evolution des conditions physico-chimiques lors de la remise à l'air, à 20°C, des échantillons de sédiment de CSG 1, CSG 2, VSV 1 et VSV 2 : a) évolution de la concentration en O₂ (mg/L) et du potentiel red-ox (mV) ; b) évolution de la concentration en FDA (U.A./g_{sédiment}/heure), de la concentration en ammonium, nitrates et sulfates (mg/L)...172

Table des tableaux

| | |
|--|-----|
| Tableau 1 : Exemples de composition élémentaire, exprimée en %, pour différents types de matrices organo-minérales. | 23 |
| Tableau 2 : Exemple de la quantité de MO vivante au sein d'une retenue de Suède oligotrophe non anthropisée (en $\mu\text{g}_C\cdot\text{L}^{-1}$) (TOC = carbone organique total ; POC = carbone organique particulaire) (d'après Jonsson <i>et al.</i> 2001)..... | 25 |
| Tableau 3 : Synthèse des méthodes utilisées pour l'étude de la MO des sols et sédiments. | 37 |
| Tableau 4 : Comparaison de différentes méthodes d'extraction de la MO (rendement d'extraction et distribution en carbone) (d'après McLauchlan et Hobbie 2004 ; Lopez-Sangil et Rovira 2013 ; Favilli <i>et al.</i> 2008 ; Akkanen <i>et al.</i> 2005 ; Al-Mutlaq <i>et al.</i> 2008 ; Belzile <i>et al.</i> 1997)..... | 42 |
| Tableau 5 : Définition des différents types de lacs en fonction des productions primaires moyennes annuelles associées (en $\text{g}_C/\text{m}^2/\text{an}$) et de leur concentration en P (d'après Kelts 1988)..... | 44 |
| Tableau 6 : Contribution des apports autochtone et allochtone de différents sites, exprimée en % (d'après Andren et Stand 1981 ; Dubois <i>et al.</i> 2012 ; Jonsson <i>et al.</i> 2001)..... | 46 |
| Tableau 7 : Potentiels d'oxydo-reduction théoriques utilisés par les principaux métabolismes microbiens du sédiment profond (d'après Cord-Ruwish <i>et al.</i> 1988)..... | 50 |
| Tableau 8 : Localisation, date et nom des différents échantillons prélevés et récapitulatif des chapitres au cours desquels ils sont étudiés..... | 74 |
| Tableau 9 : Récapitulatif des différentes étapes d'extraction chimique et de leurs conditions d'application. | 79 |
| Tableau 10 : Récapitulatif des différentes formulations de DBO utilisées lors de ces travaux. | 85 |
| Tableau 11 : Récapitulatif des différentes formulations de BMP mises en œuvre durant l'étude de méthanisation..... | 90 |
| Tableau 12 : Composition des mélanges de gaz utilisés pour l'étalonnage de la mesure de la composition du biogaz..... | 91 |
| Tableau 13 : Récapitulatif des méthodes de dosages spectroscopiques utilisées. | 99 |
| Tableau 14 : Liste des différents produits utilisés pour les expériences. | 101 |
| Tableau 15 : Liste des différents appareils utilisés pour réaliser les manipulations..... | 102 |
| Table 16: Main characteristics and physicochemical characterization of sampled dam reservoir sediments. | 108 |
| Tableau 17: C/N ratio of the extracted OM in each phase from the four dam sediments..... | 113 |
| Tableau 18: Comparison of the biochemical carbon and nitrogen forms in soil and marine sediment..... | 117 |
| Tableau 19: Characteristics of the sediments. | 127 |

| | |
|---|-----|
| Tableau 20: Biodegradability and global characterization of raw sediments. | 128 |
| Tableau 21: Comparison between BOD ₂₀ and carbon extracted by means of chemical, densitometric and total extraction processes. | 129 |
| Tableau 22 : Caractéristiques des échantillons étudiés. | 153 |
| Tableau 23 : Différentes formulations de mélanges de sédiment incubés..... | 154 |
| Tableau 24 : Production de méthane (en $\mu\text{mole/g}_{\text{sédiment}}$) en fonction du ratio solide/liquide. | 157 |
| Tableau 25 : Comparatif du rapport CH ₄ /CO ₂ du biogaz en fonction du substrat. | 159 |
| Tableau 26 : Classement des différents couples red-ox, pouvant constituer des accepteurs terminaux d'électron, en fonction de leur potentiel (Eh en mV) (d'après Wiedemeier <i>et al.</i> 1999 ; Dolfing <i>et al.</i> 2007 ; Nancharaiah et Lens 2015 ; Frémion 2016 ; Sikora <i>et al.</i> 2017). | 166 |
| Tableau 27 : Caractéristiques générales des sédiments..... | 167 |
| Tableau 28 : Quantité d'O ₂ consommée par le sédiment : i) par voie chimique et par voie biologique sur 20 jours lors de l'incubation en batch ; et ii) par voie biologique sur 20 jours d'après la méthode Oxitop©. | 173 |
| Tableau 30: Quantity of phenol, carbohydrate, protein and amino acid extracted during the various phases for the four samples; and comparison of COM rate from colorimetric assay and COT meter analysis. The results, expressed as $\text{mg}_{\text{eqC}}/10\text{g}_{\text{sédiment}}$, are calculated by converting experimental results (based on gallic acid, glucose, Bovine Serum Albumin and alanine equivalent respectively for phenol, carbohydrate, protein and amino acid) to carbon equivalent based on the molecular formula of standards. | 220 |
| Tableau 31: Quantity of protein, amino acid, ammonium, and nitrogen oxide extracted during the various phases for the four samples; and comparison of nitrogen rate from colorimetric assay and NT meter analysis. The results, expressed as $\text{mg}_{\text{eqN}}/10\text{g}_{\text{sédiment}}$, are calculated by converting experimental results (based on Bovine Serum Albumin, alanine, ammoniac and nitrate equivalent respectively for protein, amino acid, ammonium and nitrogen oxide) to nitrogen equivalent based on the molecular formula of standards. | 221 |
| Tableau 32: Mineralogical composition of the initial sediment and residual chemical extraction sediment. | 222 |

Introduction

La construction de barrages pour la production d'hydroélectricité, pour la gestion des crues et pour assurer l'accès à l'eau, constitue un facteur clef du développement humain (Chen *et al.* 2015 ; Wilkinson et McElroy 2007 ; Bravard 2018). Toutefois, ces édifices entraînent une modification des flux aussi bien liquides que solides (Dynesius et Nilsson 1994 ; Friedl et Wüest 2002) et en particulier en tête de bassin versant (BV) (Church 2002 ; Bravard 2018). La présence de ces ouvrages implique une discontinuité du flux sédimentaire et une accumulation de sédiments au sein des retenues d'eau. La répartition de la charge sédimentaire va notamment dépendre de sa nature, et en particulier de sa granulométrie et de sa densité, avec une accumulation de sédiment grossiers ($> 63 \mu\text{m}$) en queue de retenue (delta) et de sédiment fins ($< 63 \mu\text{m}$) en zones profondes et en tête de retenue (Bellair et Pomerol 1977 ; Munir 2011).

Cette accumulation a de nombreuses répercussions. D'une part sur l'exploitation de la ressource en eau, du fait d'une diminution de la réserve en eau estimée entre 0,5 et 1 % des capacités de réserve en eau chaque année à l'échelle mondiale (Schleiss *et al.* 2016). Ces sédiments accumulés nuisent également à la pérennité des installations hydroélectriques. D'autre part, elle impacte l'environnement, avec une rétention de 50% des sédiments par les barrages des BV régulés (Vörösmarty *et al.* 2003) qui impacte la morphologie du cours d'eau en aval et dont la fraction fine est connue pour son rôle dans le transport de nutriments (Bravard 2018 ; Kondolf *et al.* 2014). De plus, les sédiments lacustres se caractérisent par un taux de matière organique (MO) important généralement supérieur à 10% (Meyers 1994). Leur évolution, sous l'action des microorganismes qui minéralisent cette matière, constitue une contrainte supplémentaire pour la gestion sédimentaire.

Ainsi, la minéralisation du carbone organique contenu dans les sédiments constitue une source de gaz à effet de serre (GES), en particulier dioxyde de carbone (CO_2) et de méthane (CH_4) (Saint Louis *et al.* 2000 ; Raymond *et al.* 2013 ; Deemer *et al.* 2016). En 2016, les quantités de CO_2 et CH_4 émises par les retenues d'eau représentaient 0,58 Pg, constituant une part non négligeable de la production mondiale de GES. Ces processus de minéralisation sont également à l'origine de flux de carbone organique dissout et de composés minéraux vers la colonne d'eau (Chen et Hur 2015), pouvant dégrader la qualité de l'eau, modifier l'état trophique des masses d'eau et engendrer le développement de cyanobactéries.

Afin de limiter l'accumulation de sédiments dans les retenues, il existe différents modes de gestion. Un de ces modes de gestion consiste à préserver la continuité sédimentaire en rejetant en aval les flux solides, i) de façon continue par des systèmes de court-circuitage ou d'hydro-pompage, ii) de façon ponctuelle par des opérations d'hydrocurage (Chamoun *et al.* 2016). Un autre mode de gestion consiste à extraire les sédiments et d'en réaliser une gestion à terre, qui peut être réalisée par l'intermédiaire de pré-barrage ou d'opérations de dragage. Cette solution s'inscrit généralement dans une optique de valorisation des sédiments. Enfin une autre voie possible consiste à surdimensionner la capacité des retenues d'eau et de stocker la charge sédimentaire dans les retenues.

Concernant le parc hydroélectrique français, majoritairement construit entre les années 60 et 80, le transport sédimentaire a été que partiellement pris en considération lors de la mise en place de ces aménagements, les rendant socialement et économiquement moins viables sur le long terme (Williams *et al.* 1984 ; Ward 1998). De plus, le rétablissement de la continuité des débits liquides et solides, des cours d'eau en France, tend à diminuer la présence de seuil, ce qui limite les possibilités d'aménagements des cours d'eau. De fait, la gestion sédimentaire

de ces retenues, consistant souvent à effectuer la gestion à terre des sédiments excavés ou à gérer ponctuellement l'accumulation sédimentaire, est encadrée par la réglementation. Une fois excavé, le sédiment est considéré depuis 2008 (au terme de la Directive 2008/98/CE), comme un déchet. L'évolution de la réglementation associée à la difficulté d'établir des voies de valorisation fiables, rendent ce type de gestion coûteux notamment pour les sédiments fins qui sont généralement riches en matière organique. D'un autre côté, les opérations d'hydrocurages, essentielles à la pérennité des ouvrages, sont étroitement encadrées. Elles nécessitent des conditions hydrologiques suffisantes pour être mises en œuvre, qui ne sont pas toujours réunies. Par conséquent, une part importante des sédiments est stockée dans les retenues. Dans cette optique la gestion sédimentaire constitue un enjeu primordial de l'exploitation de retenues hydroélectriques.

C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail de thèse. Les recherches menées visent à définir les processus engagés dans la stabilisation de la MO des sédiments lacustres, afin de mieux appréhender leur évolution. Ainsi, l'objectif final de cette étude est de déterminer les principaux paramètres définissant l'évolution de la MO des matrices organo-minérales, qui peuvent être utilisables pour la mise en œuvre de différents modes de gestion, dans un contexte de valorisation ou d'évaluation de l'impact environnemental des sédiments.

Cette étude, pluridisciplinaire fait notamment appel :

- Aux sciences du sol afin de déterminer la structure et la stabilité de la MO contenue dans une matrice organo-minérale et de caractériser les sédiments via des méthodes utilisées pour les sols.
- À la microbiologie afin de mieux appréhender les voies de transformation de la MO au sein des sédiments en fonction de leurs environnements physico chimiques.

Ce travail de thèse, réalisé au sein du laboratoire PEIRENE de l'Université de Limoges, est porté par la Chaire d'excellence « Grandes Retenues et Qualité des Eaux » mise en place par la Fondation de l'Université de Limoges.

Les études relatives aux différents processus de stabilisation de la MO dans les matrices organo-minérales sont généralement réalisées sur des matrices de sol. Un protocole basé sur le fractionnement chimique de la matière sera ajusté afin d'établir en premier lieu une caractérisation de la matière. Pour le sol, les paramètres physico-chimiques intervenant dans les processus d'évolution de la MO sont bien renseignés et sont notamment expliqués par une évolution selon le « soil continuum model » (Schmidt *et al.* 2011 ; Lehmann et Kleber 2015). Toutefois, peu d'études équivalentes sont disponibles pour le sédiment qui constitue une matrice différente du sol. Par conséquent, cette étude s'appuiera sur ce modèle afin d'interpréter les résultats obtenus.

Les différents travaux réalisés dans le cadre de cette thèse se divisent en deux sous-parties. La première est constituée d'une approche fondamentale autour de la stabilité de la MO dans les matrices organo-minérales que sont les sédiments. La nature et le comportement de cette matière seront étudiés sous le spectre de la biodégradabilité et la bioaccessibilité qui définissent sa biodisponibilité. La seconde sous-partie aura pour objectif d'étudier des indices pouvant constituer des outils pertinents et faciles à mettre en œuvre susceptibles d'aider à la décision pour la gestion des sédiments de retenues d'eau.

Le présent manuscrit est composé de trois parties.

La première partie bibliographique présente le contexte actuel de gestion sédimentaire et reprend l'état des connaissances sur la MO et son évolution dans les matrices organo-minérales, permettant de mettre en avant les enjeux et les problématiques qui y sont associés.

La seconde partie rassemble les protocoles et le matériel utilisés au cours de ces travaux. Il détaille les dispositifs expérimentaux mis en place pour étudier la stabilité et l'évolution de la MO, ainsi que les méthodes d'analyses appliquées pour caractériser les matrices, estimer les activités biologiques et suivre les conditions du milieu au cours des expériences.

La troisième partie, partagée en deux sous-parties, reprend les résultats obtenus durant ce travail. La première, constituée de trois chapitres, représente un travail fondamental et méthodologique sur les facteurs impactant la stabilité de la MO. Elle permet d'aborder, de façon complémentaire, la stabilité de la MO des matrices sédimentaire en proposant d'étudier pour chacune d'elle un paramètre reconnu pour son rôle de stabilisation. Pour cela une approche comparée de la stabilité de la matière organique est proposée : elle confronte le caractère stable de la MO déterminé par le biais d'extractions séquentielles, à la demande biochimique en oxygène et à sa nature chimique. Cette sous-partie se compose deux articles rédigés en anglais, et d'une étude complémentaire rédigée en français. La seconde sous-partie, plus appliquée, consiste à rechercher des outils susceptibles de suivre l'évolution de la MO des sédiments. Elle comporte deux chapitres, relatifs aux modes de gestion de la charge sédimentaire, durant lesquels l'évolution de la MO se déroule dans des conditions particulières. Un premier chapitre, sous la forme d'un article scientifique rédigé en français, a pour objectif de déterminer le potentiel méthane du sédiment et d'identifier des indices susceptibles de permettre son suivi. Les indices recherchés doivent être simples et fiables pour une mise en œuvre facile et robuste. Ce potentiel méthane peut être appliqué, soit dans un contexte environnemental pour appréhender les productions de méthane des retenues, soit dans un contexte de valorisation pour l'estimation du potentiel d'un sédiment comme substrat de méthanisation. Le second chapitre de cette sous partie, consiste à mettre au point un protocole permettant de déterminer les quantités de dioxygène (O_2) mobilisées par le sédiment, dans des conditions transposables à des opérations de chasse d'hydrocurage. Ce protocole devra notamment permettre de déterminer l'origine et la dynamique de cette consommation en O_2 afin de pouvoir estimer la part d' O_2 associée à la dégradation aérobie de la MO durant ces opérations.

La dernière partie de la thèse, reprend l'ensemble des éléments abordés lors du manuscrit pour mettre en avant les réponses scientifiques apportées et les questions soulevées par ce travail de thèse.

Partie I

Etude Bibliographique

Sous-partie I.1

La matière organique des sédiments lacustres

Partie I. Etude bibliographique

I.1. La matière organique des sédiments lacustres

I.1.1. Importance de la matière organique sédimentaire

I.1.1.1. Contexte

Depuis plus de mille ans l'homme exploite l'énergie hydraulique, mais ce n'est qu'à partir du début du 20^{ème} siècle que cette énergie est utilisée pour produire de l'électricité, avec l'installation de barrages hydroélectrique. Depuis, le nombre de retenues, leur surface et la production hydroélectrique n'a cessé d'augmenter. Cette production hydroélectrique s'élevait à 16,6% de la production d'électricité mondiale en 2018, représentant ainsi la deuxième source d'électricité d'après les données de l'International Energy Agency.

Les centrales hydroélectriques sont constituées d'une réserve d'eau, créée par la construction d'un barrage. Ces réservoirs peuvent, en plus de produire de l'énergie, servir de réserve en eau pour l'irrigation, la production d'eau potable, la maîtrise des crues ou les loisirs. Cependant, elles impactent les conditions hydrodynamiques des cours d'eau en modifiant les flux liquides et solides (Dynesius et Nilsson 1994 ; Friedl et Wüest 2002) ce qui a des conséquences hydrologiques, géomorphologiques et écologiques sur le réseau hydrographique (Petts 1980 ; Petts et Gurnell 2005). En effet, près de 50% des fleuves dans le monde sont régulés ou fragmentés pour les activité anthropiques (Grill *et al.* 2015), et la surface des retenues d'eaux ainsi créées représente environ 1% de la surface totale des eaux continentales et maritimes (Raymond *et al.* 2013).

Le nombre et le volume de stockage de ces réservoirs d'eau ont nettement augmenté au cours des six dernières décennies pour atteindre aujourd'hui dans le monde environ 800 000 barrages (McCully 1996 ; Friedl et Wüest 2002 ; Berga *et al.* 2006), dont 45 000 « grandes retenues » définies comme résultant de barrages avec une hauteur supérieure à 15 m (World Commission on Dams, 2000). A l'échelle internationale, la quantité d'eau accumulée dans ces réservoirs artificiels est estimée à $8,07 \cdot 10^3 \text{ km}^3$, soit environ 10% de la quantité d'eau stockée par les réservoirs naturels (Lehner *et al.* 2011). Après une période de stagnation relative au cours des 20 dernières années, l'essor actuel de la construction de barrages est sans précédent. Des études prévisionnelles (Figure 1) montrent que le nombre de retenues pourrait doubler dans les décennies à venir (Lehner *et al.* 2011 ; Zarfl *et al.* 2014).

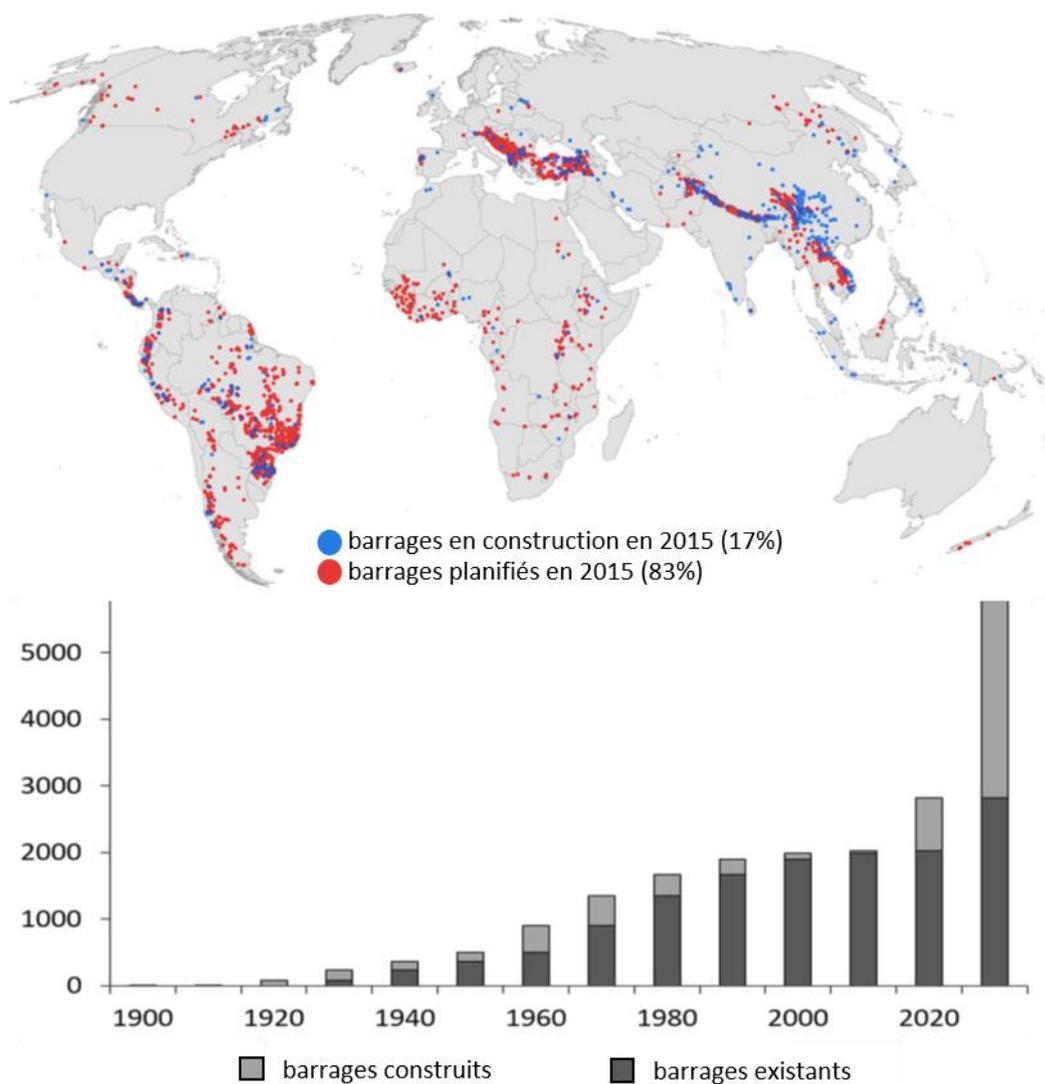


Figure 1 : Représentation de l'évolution du nombre de retenues hydroélectriques construites, en construction, et à venir (d'après Lehner *et al.* 2011 et Zarfl *et al.* 2014).

I.1.1.2. Impact des retenues d'eau et leurs sédiments sur l'environnement proche

Les retenues d'eau impactent les paramètres qualitatifs des masses d'eau. Parmi ces modifications, on peut observer une modification de la température des eaux (Irwin et Freeman 2002), qui va accroître les phénomènes d'évaporation d'eau notamment en période d'été et donc une diminution des quantités d'eau disponibles (Ibañez *et al.* 1996). Cela va également favoriser la mise en place de phénomènes de stratification des eaux au sein des retenues (Irwin et Freeman 2002), qui est reconnue comme un paramètre favorable au phénomène d'eutrophisation (Zakova *et al.* 1993). De plus, en régulant l'hydrodynamique et en faisant obstacle à la continuité écologique, les barrages viennent bouleverser les écosystèmes alluviaux (Bravard 2018) et représentent un frein à la migration d'espèces aquatiques qui ne peuvent plus remonter les rivières pour se reproduire (Brooker 1981 ; Beamesderfer *et al.* 1995 ; Nilsson et Jansson 1995).

Les cours d'eau ont un rôle de transport sédimentaire et les quantités mises en jeu varient dans le temps, selon la situation géographique, environnementale, climatique et géologique du bassin versant (BV) (Ward *et al.* 2002 ; Church 2002). Néanmoins, la majeure partie de la charge sédimentaire d'un cours d'eau se forme en tête de BV (Church 2002). D'ailleurs, la dynamique sédimentaire au niveau des cours d'eau est généralement partagée selon deux zones : i) les zones de production sédimentaire, principalement dans les zones de montagne en amont des cours d'eau, et ii) les zones de dépôt, principalement en plaines et en aval des cours d'eau. Ces apports de sédiments sont régis par des processus d'érosion et sont influencés par la nature géologique, la topographie et la géographie des sites. Par exemple, la pente des terrains modifie les processus d'érosion, la force des courants hydrauliques et les processus de gel-dégel qui interviennent en altitude favorisent processus d'érosion. La composition élémentaire des sédiments créés dépend de la géologie du BV dont ils sont originaires. La nature de l'occupation du sol du BV, notamment le taux de végétalisation, impacte fortement les phénomènes de sédimentation (Bravard 2018). Les activités anthropiques, notamment l'implantation de barrages qui diminue la vitesse de courant et augmente le temps de résidence des masses d'eau, favorisent le dépôt de particules en suspension et vont engendrer une augmentation de l'accumulation sédimentaire (Chen *et al.* 2015 ; Wilkinson et McElroy 2007). Cette accumulation est variable et peut être particulièrement élevée, de l'ordre de 60 à 226 g/m²/an (Evans et Rigler 1983). Elle est généralement plus forte pour les retenues situées en tête de BV, et va induire une discontinuité sédimentaire.

Cette discontinuité sédimentaire impacte de la vie aquatique (Tockner *et al.* 1999). Les impacts majeurs, notamment en aval, sont engendrés par i) la modification de la morphologie du lit, ii) la diminution des crues et/ou iii) la séquestration de la MO et donc de nutriments (Vörösmarty *et al.* 2003). Les sédiments lacustres issus de la décantation de particules dans le fond des retenues se composent d'une fraction organique et d'une fraction minérale. La fraction organique peut représenter entre 1% et 30% de la masse du sédiment (Lallier-Verges 1993), mais en représente généralement 10 à 20% (Meyers 1994). L'implantation de retenues d'eau va donc considérablement dégrader la biodiversité des cours d'eau, engendrant une diminution de la diversité des espèces et la mise en danger de nombreuses autres (McAllister *et al.* 2001). Par exemple, certains auteurs considèrent que 60% des poissons et macrophytes sont menacés par l'existence des grandes retenues sur le Danube Autrichien (Tockner *et al.* 1999 ; Bredenhand et Samways 2009 ; Wang *et al.* 2015 ; Skrypnik et Andreieva 2015).

I.1.1.3. Impact des retenues et de leurs sédiments sur le climat

I.1.1.3.1. Emissions de gaz à effet de serre

Du fait de l'accumulation accrue de sédiments, et de la charge organique associée, les retenues d'eau sont des zones actives par rapport au cycle du carbone (Cole *et al.* 2007). Ces retenues constituent des sources de carbone vers l'atmosphère, du fait de la minéralisation de la matière organique (MO) en dioxyde de carbone (CO₂) et méthane (CH₄), mais elles constituent également des puits de carbone du fait de l'activité photosynthétique et de l'accumulation de MO (Kortelainen *et al.* 2004 ; Duarte et Prairie 2005 ; Pace et Prairie 2005 ; Rantakari et Kortelainen 2005 ; Sobek *et al.* 2005). Les études portant sur ce sujet ont dans un premier temps montré le rôle de puit de carbone des retenues d'eau (Dean et Gorham 1998), puis à partir des années 2000, plusieurs études ont démontré qu'elles pouvaient

également jouer un rôle de source de carbone vers l'atmosphère (Algesten *et al.* 2004 ; Kortelainen *et al.* 2004 ; Hanson *et al.* 2015). Le rôle de source ou de puit, de ces retenues, est spécifique à chaque retenue (Ogier 1999), et va notamment dépendre de la prédominance des activités hétérotrophe et autotrophe au sein de la retenue (DelGiorgio *et al.* 1994 ; Jonsson *et al.* 2001 ; Prairie *et al.* 2002 ; Hanson *et al.* 2015 ; Sobek *et al.* 2005). Ce comportement peut être relié à la concentration en carbone organique dissous (COD) dans les eaux de retenues (notamment épilimnioniques). Si sa concentration est inférieure à 5 mg/L, l'activité autotrophe est prédominante et implique une fixation de carbone, par contre si elle est supérieure, l'activité hétérotrophe prédominera avec l'émission de C vers l'atmosphère (Prairie *et al.* 2002). Sachant que les teneurs en COD de la colonne d'eau proviennent en grande partie de la MO des sédiments, cela explique l'importance de comprendre les phénomènes responsables de la dynamique de la MO sédimentaire (dégradation/stabilité), afin de mieux appréhender cette dynamique (Chen et Hur 2015). Les échanges de COD, entre les sédiments et les eaux continentales, sont de l'ordre de $0,21 \cdot 10^9$ tC/an, et sont équivalents aux flux de COD apportés par les fleuves dans les océans. Ce bilan montre l'importance de l'évolution de la MO des sédiments qui peut impacter i) la qualité et de la production primaire des eaux du fait des apports en COD vers la colonne que cela engendre (Ludwig *et al.* 1996 ; Chen et Hur 2015) ; ii) le climat, par les émissions de C vers l'atmosphère.

Les flux d'échange de C avec l'atmosphère dans ces zones sont, à l'échelle mondiale, supérieurs à 340 gC/m²/an (Alin et Johnson 2007), avec des émissions de CO₂ et CH₄ des retenues vers l'atmosphère de $0,58 \cdot 10^9$ tC/an (Holgerson et Raymond 2016). En comparaison, la production de C gazeux émise par l'activité humaine est estimée à $37 \cdot 10^9$ tC/an pour la même période (Le Quéré *et al.* 2017 ; Ripple *et al.* 2017). Le CO₂ et le CH₄ émis constituent des gaz à effet de serre (GES), qui sont, d'après plusieurs rapports de l'Agence Américaine pour la protection de l'Environnement (US EPA) et du Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat (GIEC ou IPCC), les principaux contributeurs du réchauffement climatique. De plus, le CH₄ avec un pouvoir radiatif 25 à 35 fois supérieur à celui du CO₂ à un impact important sur le climat (US EPA 2015 ; GIEC 2013). Le rôle des cours d'eau a longtemps été réduit à celui de transport de matière des continents vers les océans et les GES issus des eaux continentales étaient négligés. Au cours des années 90, leur rôle dans le stockage et la transformation du C a été reconsidéré et de nombreuses études ont montré l'importance des retenues d'eau sur les émissions de GES (Cole *et al.* 2007 ; Del Giorgio et Peters 1994). A partir des années 2000, les études sur les milieux lacustres en zones tropicale et boréale se sont multipliées, démontrant que ces milieux constituaient des sources non négligeables d'émission de GES (Richey *et al.* 2002 ; Algesten *et al.* 2004). Ainsi, des études mettent en avant le potentiel méthanogène des plans d'eau, à l'échelle mondiale, dont la production est estimée entre 8 et $48 \cdot 10^6$ tonnes de CH₄ par an (Bastviken *et al.* 2004 ; Reay *et al.* 2018). Une étude menée par Holgerson et Raymond (2016), pour sa part, met en avant le rôle prépondérant des émissions de CO₂ dans les grandes retenues avec une augmentation du ratio CO₂/CH₄ corrélée avec l'augmentation de la surface des retenues.

Le nombre et de la surface de ces réservoirs augmentent, notamment avec : i) la construction de nouvelles retenues, et notamment de grandes retenues (de 50 à plus 1000 km²), en particulier dans les pays émergents, comme le Brésil ou la Chine, (Lehner *et al.* 2011 ; Zarfl *et al.* 2014) ; et ii) le dégel des retenues d'eau boréales normalement glacés la majeure partie de l'année (Reay *et al.* 2018). Dans ce contexte, l'étude des paramètres influençant l'évolution de la MO paraît indispensable afin de mieux appréhender son impact sur le climat.

Si certains facteurs clefs de l'évolution de la MO et des échanges de C entre les retenues d'eau et l'atmosphère sont aujourd'hui connus, l'influence des sédiments sur ces flux est peu, voire mal connue (Schmidt *et al.* 2011), et soulèvent la question de leur contribution dans l'évolution de la production de GES.

I.1.1.3.2. Limiter l'impact par la gestion sédimentaire

La question de l'impact de l'implantation de barrage suscite de plus en plus d'intérêt et la législation a fortement évolué au cours des dernières décennies pour diminuer cet impact sur les écosystèmes aquatiques. En effet, la loi n°92-3 du 3 janvier 1992 sur l'eau, introduisant le principe de « gestion équilibrée de la ressource en eau », place la ressource en eau au rang d'intérêt général. Cette loi vise notamment « la préservation des écosystèmes aquatiques » ainsi que « la protection et la restauration de la qualité des eaux » dans le but de concilier les différents usages de cette ressource. De plus, cette loi place les bassins hydrographiques au cœur de la politique de gestion. La directive cadre européenne sur l'eau de 2000 (DCE 2000) confirme l'importance de la dynamique fluviale et sédimentaire pour le bon état écologique des cours d'eau. Cette directive vise à inciter les gestionnaires, dans la mesure du possible, à garantir cette dynamique. Pour cela, elle prévoit un calendrier de restauration, qui se traduit en France par la mise en place de comités de bassin qui élaborent un schéma d'aménagement et de gestion de l'eau à l'échelle des BV. En France, la gestion sédimentaire peut s'appliquer par la pratique de chasses d'hydrocurage, règlementées par arrêtés préfectoraux. La circulaire DCE 2006 relative à la création et au fonctionnement de programmes de surveillances pour les eaux douces de surface, vient renforcer l'intérêt porté aux masses d'eaux, à leur qualité, et à l'impact de la gestion sédimentaire. De même, l'article 541-1 du Code de l'Environnement (venant transposer la directive DCE 2008/25 portant sur le classement des cours d'eau et les obligations qui en découlent pour les ouvrages) vise à permettre le rétablissement de la continuité des cours d'eau. Ce rétablissement peut intervenir par l'effacement de nombreux obstacles et gués, mais également par la gestion des flux sédimentaires. Afin de gérer au mieux le flux de sédiments et donc de MO, il existe différents modes de gestion, parmi lesquels nous distinguerons i) les techniques de gestion préventive qui permettent de limiter les entrants de matière particulaires propices à la sédimentation au sein du réservoir et ii) les techniques de gestion curative qui ont pour but de gérer les stocks de sédiments accumulés au fond du réservoir (Figure 2).

I.1.1.3.2.1. Gestion préventive

D'une part, il est possible de mettre au point une gestion de l'aménagement afin de diminuer les apports dus à l'érosion du BV. Ce mode de gestion vise à aménager le territoire, en particulier en tête de BV, par la gestion de la végétation, des labours et des forêts, la mise en place d'une gestion réglementée des cours d'eau, et l'aménagement des berges. Ce mode de gestion est historiquement celui appliqué afin de permettre une gestion sédimentaire à l'échelle d'un BV (Tigrek et Aras 2011 ; Bravard 2018).

D'autre part, il est possible de mettre en place une gestion séparée des eaux claires et des eaux troubles, notamment par la mise en place de pré-barrage ou de by-pass. Dans le premier cas, le but est de créer un barrage en amont de la retenue qui aura pour but d'accumuler la charge sédimentaire du cours d'eau, et d'alimenter la retenue avec une eau appauvrie en matière potentiellement sédimentaire. Dans le second cas, le but est de court-circuiter le

réservoir de la course sédimentaire, les sédiments sont séparés de l'eau et acheminés à l'aval de la retenue grâce à une dérivation. Ce système de by-pass permet de diminuer la charge sédimentaire entrante d'au moins 50% (Mahmood 1987).

Pour des raisons de soutenabilité économiques, il est généralement fait le choix de construire une retenue unique plus grande, ou de rehausser un édifice existant, afin d'accroître la capacité de stockage sédimentaire en fonctionnement. Le réservoir est surdimensionné, par rapport aux besoins en eau, et tient compte qu'une partie de la retenue sera comblée par les sédiments.

Une autre possibilité consiste à placer les sédiments dans des conditions aérobies favorables afin de permettre une dégradation de la MO sédimentaire plus rapide et plus poussée. Pour cela le gestionnaire effectue une remise à l'air périodique du sédiment, en vidant l'eau de la retenue afin de drainer le sédiment (et l'eau interstitielle) et le placer en condition aérobie.

I.1.1.3.2.2. Gestion curative

Les sédiments accumulés au fond des retenues entraînent une diminution de la capacité en eau et une dégradation des ouvrages. Cette accumulation va nécessiter une gestion de ces stocks selon différentes techniques (Figure 2).

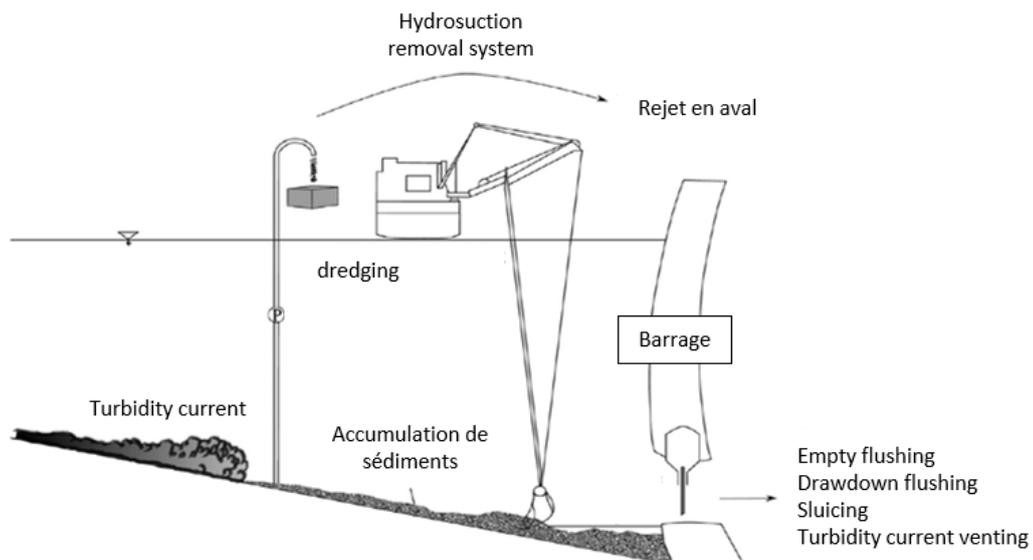


Figure 2 : Représentation des différentes méthodes de gestion sédimentaire (d'après Wang et Hu 2009 et Chamoun *et al.* 2016).

Chacune de ces techniques possède ses caractéristiques de mise en œuvre, qui détermineront le type de gestion, en fonction de chaque retenue et de leur hydromorphologie (Tigrek et Aras 2011 ; Chamoun *et al.* 2016). Leur capacité à évacuer des sédiments, exprimée en pourcentage du volume de sédiment évacué par rapport au volume de sédiment accumulé, constitue un paramètre essentiel à l'exploitation des grandes retenues. Cette efficacité peut varier fortement en fonction des modes de gestion, comme le montre les plages d'efficacité, présentées ci-après, pour différentes techniques (Wang et Hu 2009) :

- 30 à 100% pour les modes gestion séparant les eaux claires et chargées,
- 6 à 40% pour la gestion par turbidity curent qui permet la gestion des sédiments fins,
- 30 à 100% pour l'empty flushing.

L'efficacité dépend notamment de la capacité de la retenue, de la charge sédimentaire, et du débit annuel entrant. Ces paramètres sont pris en compte pour prédéterminer le mode de gestion le plus pertinent à l'aide d'abaques. Par exemple, le diagramme de Basson, illustré à la Figure 3, détermine de manière empirique l'efficacité et le mode de gestion sédimentaire en fonction de ces paramètres. Sur cette figure, la zone bleue regroupe la majorité des retenues recensées. Cette zone est sous divisée i) en fonction du pourcentage de barrages représentés (couleurs différentes) et ii) selon le mode de gestion le mieux adapté pour ces caractéristiques. Nous pouvons constater qu'une majeure partie des ouvrages (plus de 50%) ne sont pas adaptés à une gestion par sluicing ou flushing.

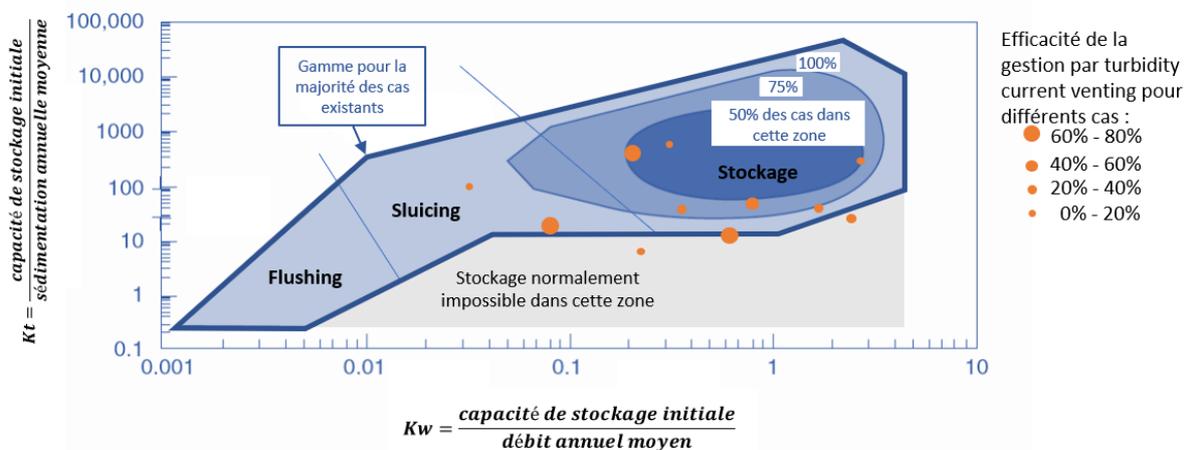


Figure 3 : Diagramme de Basson représentant l'efficacité de plusieurs techniques de gestion des sédiments en fonction des conditions hydromorphologiques des retenues selon K_t et K_w (adapté de Basson 1996 ; Tigrek et Aras 2011 ; Chamoun *et al.* 2016).

D'autres facteurs, comme les conditions environnementales, la géométrie de la retenue ou la granulométrie des sédiments, interviennent dans le choix du mode de gestion. De fait, un type de gestion performant sur certains sites peut ne pas l'être pour d'autres. Il est d'ailleurs possible de constater, Figure 3, que l'exemple de gestion par current venting, présente une efficacité mesurée supérieure à 60% pour des retenues situées dans des conditions favorables au stockage selon le diagramme de Basson.

De plus, les critères de gestion sédimentaire ont évolué au cours des dernières décennies, prenant notamment en compte la soutenabilité économique et l'impact sur l'environnement de ces opérations (Atkinson 1996).

Parmi ces techniques de gestion, certaines nécessitent des aménagements de la retenue qui doivent être prises en compte lors de sa conception. Or, le parc hydroélectrique français a été pour majeure partie construit au cours des années 60 et 70, et de nombreux ouvrages n'ont pas été conçus pour permettre une gestion sédimentaire au sens de la réglementation actuelle. De plus, parmi les modes de gestion possibles, la soutenabilité économique de ces opérations représente également un frein à la mise en œuvre d'une gestion courante des sédiments. A cela s'ajoute le fait qu'une fois sorti de la retenue, le sédiment est considéré, au vu de la DCE 2008/98/CE (transposé en droit interne par l'article L541-10 du code de l'environnement L541-10 CE) comme un déchet, et fait donc l'objet d'un traitement particulier. Le classement du sédiment comme déchet sans analyse préalable de sa nature pose un frein non négligeable à sa valorisation et complique sa gestion à terre.

De fait, les opérations de flushing (chasses d'hydrocurage) contribuent à la gestion des sédiments en France. Cela représente 91% de la masse sédimentaire qui est draguée en aval (Thery 2019). Ces opérations de chasse provoquent un stress écologique important. Le taux de matières en suspension en aval de la retenue augmente significativement lors de ces opérations, qui crée une surcharge sédimentaire en aval (Catheline 1998). Certains auteurs ont relié la teneur de matière en suspension avec la diminution de la concentration en O₂ des eaux d'hydrocurage (Baoligao *et al.* 2016), associant cette diminution à des matières réduites s'oxydant au contact de l'oxygène (Duband 1989 ; Catheline 1998). Il apparaît notamment que des concentrations en O₂ dissous, inférieures à 2 mg/L, sont très dangereuses pour la faune piscicole et doivent faire l'objet d'un contrôle très strict si l'on souhaite éviter l'occurrence de mortalités massives pendant le passage du culot (Catheline 1998). Les méthodes, permettant une évacuation continue des sédiments et des eaux chargées, permettent de mieux contrôler la sédimentation dans les réservoirs et ont impacte moins important sur les écosystèmes en aval (Wang et Hu 2009).

I.1.1.4. La matière organique et la gestion des sédiments

Les sédiments excavés, au titre de la directive européenne 2008/98/CE sur les déchets, sont, dès leur sortie des retenues, considérés comme des déchets et doivent faire l'objet d'un traitement spécifique. Dans ce cadre ils doivent soit être stockés, soit être valorisés. L'application de cette directive, et les contraintes spécifiques de stockage, entraînent une augmentation du prix de cette gestion sédimentaire, passant de 20 € à 70 €/m³ voire 110 €/m³, d'après les estimations de l'entreprise « Voies Navigables de France » (VNF) (Matrat *et al.* 2016 ; Prevost 2008).

Sachant que chaque année, les volumes de sédiment excavé représentent : i) au moins 0,5.10⁶ m³ pour l'entreprise Electricité de France (EDF), ii) entre 0,1.10⁶ et 0,2.10⁶ m³ pour VNF, et iii) de 6.10⁶ à 7.10⁶ m³ pour les ports du Havre et de Rouen, l'intérêt de leur gestion de sédiment apparaît comme évident. Dans ce contexte, la valorisation s'établit comme une solution durable et rentable pour la gestion sédimentaire (Prevost 2008).

Dans le cas des sédiments extraits par EDF, une majeure partie (0,4.10⁶ m³) possède une granulométrie grossière (> 63 µm) et peut être aisément valorisés. L'utilisation de ces

sédiments comme matière première ou remblai pour le BTP offre une solution intéressante (Colin 2003 ; Tran 2009). Cette solution non employée à l'échelle industrielle en France est notamment mise en place dans d'autres pays comme par exemple la Belgique (Matrat 2016 ; Thery 2019). Toutefois, les sédiments fins, de granulométrie inférieure à 63 μm , avec une fraction organique non négligeable et représentant environs 50.10^3 m^3 ne rentrent pas dans les critères satisfaisants pour ce type de valorisation. La valorisation partielle réalisée par réutilisation en remblai est donc un frein à cette méthode de gestion, pour laquelle une part importante des sédiments peine à être valorisée.

De plus, les prévisions de volume à excaver de sédiments fins sont en hausse pour les années à venir, amenant les gestionnaires à étudier les voies de valorisation possibles. Actuellement, différentes voies de valorisation des sédiments sont explorées en particulier i) la fabrication de céramiques (brique, ciment ou béton) intégrant un pourcentage de sédiment dans leur fabrication (Haurine 2015 ; Faure 2017), et ii) l'utilisation en épandage agricole comme substrat de culture (Mattei *et al.* 2017 ; Fourvel *et al.* 2018). Certaines filières permettent de valoriser ces sédiments, en considérant leur partie minérale dans la réalisation de ciments ou de matériaux céramiques, avec des essais techniquement concluants. Toutefois, les contraintes liées à la variabilité qualitative des différents sédiments, et à la mise au point nécessaire pour obtenir un matériau conforme ne rendent pas son utilisation économiquement viable (Agostini 2007 ; Samara 2007 ; Anger 2014 ; Benyerou 2016 ; Haurine 2015).

Comme évoqué précédemment, les sédiments accumulés dans le fond des retenues, voient leur MO évoluer provoquant des impacts néfastes sur l'environnement, mais cette MO peut, dans d'autres contextes, s'avérer intéressante. Une des voies possibles de valorisation, à condition que les normes sanitaires soient respectées, peut-être l'épandage comme amendement ou matière fertilisante (Mattei *et al.* 2017 ; Fourvel *et al.* 2018). Une autre voie de valorisation de cette MO est la méthanisation, notamment par l'exploitation de la production du CH_4 *in situ*, en désaturant les eaux profondes en CH_4 par différence de pression et/ou utilisation d'ultrasons (Schmitt *et al.* 1991 ; Doevenspeck 2007 ; Descy *et al.* 2012). L'exploitation de cette ressource *ex situ* (par incubation en batch) reste peu étudiée et vise surtout à mieux appréhender le comportement des sédiments au fond des retenues (Sugimoto *et al.* 2003 ; Duc *et al.* 2010).

En France, ces voies de valorisation ne sont pas appliquées à grande échelle et restent des cas d'étude. Outre l'aspect réglementaire, la fraction organique représente pour de nombreuses voies de valorisation un frein. Une solution envisageable pour diminuer la charge organique, voire la valoriser, est la dégradation de la MO par des processus biologiques, qui pourraient permettre d'éliminer-stabiliser la MO des sédiments tout en permettant une valorisation énergétique sous forme de chaleur ou de CH_4 .

Le stockage et la valorisation du sédiment demandent donc de mieux comprendre les mécanismes responsables de la stabilisation de la MO, et de mieux appréhender les paramètres responsables de ces différentes voies d'évolution. Cette maîtrise passe également par une meilleure connaissance des éléments constituant la MO et de la stabilité de ces derniers. Les voies de stabilisation de la MO et les facteurs physico-chimiques dirigeant l'évolution de la MO des sols sont des sujets renseignés dans la littérature (Rillig *et al.* 2007 ; Schmidt *et al.* 2011 ; Dungait *et al.* 2012 ; Lefèvre 2015 ; Lehmann et Kleber 2015). La notion de dynamique de la MO est primordiale en agronomie, pédologie, science du sol, climatologie. Cependant, il n'existe pas d'étude comparable sur le sédiment lacustre, qui présente un

écosystème différent du sol : milieu immergé avec des apports de MO issue des végétaux supérieurs qui sont moins importants. Les sédiments marins font l'objet de nombreuses études mais peu portent sur la MO. De nombreuses études géologiques de la MO des sédiments ont été réalisées à des fins pétrochimiques et se concentrent sur l'évolution de la MO à des échelles de temps plus grandes (plusieurs milliers voire millions d'années) que la diagénèse précoce qui est instantanée. Ces études ne permettent donc pas de renseigner sur les paramètres influençant l'évolution de la MO, notamment dans le cadre des réactions de dégradation lors de la diagénèse précoce.

I.1.2. Caractéristique des sédiments

I.1.2.1. Généralités

Le sédiment, mélange complexe de matière inorganique et de MO d'origine biogénique (Wetzel 2001), constitue au même titre que le sol, une matrice organo-minérale. Les sédiments se différencient du sol par leur état immergé, qui entraîne une oxygénation limitée, une température stable, et une activité de l'eau plus importante qui permet la mobilité d'espèces solubles. Les sédiments lacustres se distinguent également des autres matrices organo-minérales par des proportions de MO importantes, avec des taux pouvant être de 10 à 20 fois supérieurs à ceux observés dans les sédiments marins et les sols (généralement de l'ordre de 0,25% à 1% et de 5%, respectivement) (Tableau 1). En comparaison, les études sur le sol distinguent un sol agricole, d'un sol forestier, qui présentent notamment des caractéristiques physico-chimiques, biochimiques, et un taux de C différent. Par exemple la capacité d'échange cationique et les processus de nitrification sont supérieurs pour un sol agricole (Sparrow et Cochran 1988 ; Masciandro *et al.* 1998 ; Siddique *et al.* 2007 ; Rovira *et al.* 2010). Cela permet de supposer des différences importantes entre les dynamiques d'évolution des sédiments et des sols. De plus, de nombreux paramètres tels que le climat, l'hydrodynamique des masses d'eau, les conditions physico-chimiques, la nature des apports organiques, ou même l'écosystème, peuvent impacter la dynamique des sédiments qui est souvent propre à une retenue (Likens 2010).

I.1.2.2. Dynamique des paramètres bio-physico-chimiques des retenues

I.1.2.2.1. Les dynamiques au sein de la colonne d'eau

Les retenues peuvent être représentées comme des réacteurs ouverts, avec des entrées et sorties de MO, au sein desquels interviennent des transformations bio-physico-chimiques. Les conditions varient selon les zones de la retenue, et ces différences sont accentuées par les phénomènes de stratification des eaux, qui favorisent des conditions physico-chimiques spécifiques entre les compartiments (Figure 4.a). On distingue notamment la stratification thermique, photique et oxique qui compartimentent les masses d'eau. Les conditions du milieu et les conséquences hydrodynamiques associés à ces strates sont décrites dans les paragraphes suivants.

La *stratification thermique* : l'épilimnion et l'hypolimnion, séparés par la thermocline (ou métalimnion) à une profondeur de 15 à 30 m, résultent d'une stratification thermique des eaux. Les eaux de fond (hypolimnion) ont une température, stable au cours du temps, comprise entre 4°C et 12°C selon les sites. Ce phénomène de stratification thermique permet de différencier les retenues. En zone tempérée comme en Europe, la majeure partie des retenues ont un régime monomictique, la température de l'eau en surface et en profondeur ne descend pas en dessous de 4°C. Elles subissent un retournement (ou bascule) une fois par an et une stratification thermique en saisons chaudes. Certains lacs, dimictiques, subissent un retournement deux fois par an et les eaux sont stratifiées en saison chaude et froide. Enfin il existe des lacs polymictiques qui connaissent une stratification thermique estivale instable et facilement annulée par le vent. Dans tous les cas, ces processus de retournement permettent de diminuer le gel de surface (T° surface = 4°C) et entraînent un brassage des eaux qui permet l'oxygénation des eaux profondes.

La *stratification photique* : la zone euphotique, est la partie « supérieure » de la colonne d'eau où il y a de la lumière ($> 1\%$ du rayonnement incident) (Likens 2010). La présence de lumière va diminuer avec la profondeur à cause de son absorption i) par l'eau, ii) par le carbone organique dissous, notamment issu d'apports du BV, et iii) par la présence de particules minérales et organiques responsables de la turbidité (Fee *et al.* 1996 ; Pace et Cole 2002 ; Arst *et al.* 2008 ; Heiskanen *et al.* 2015). Cette stratification a un rôle majeur dans la stratification oxygène de la colonne d'eau. En effet, les apports en O_2 dans la colonne d'eau sont liés aux échanges gazeux avec le compartiment atmosphérique et à l'activité photosynthétique des algues, génératrice d' O_2 et active dans la zone euphotique. Par conséquent, les zones aphotiques ne bénéficieront pas de cet apport d' O_2 , et les activités hétérotrophes consommatrices d' O_2 et générant du CO_2 y seront prépondérantes. Cette stratification va également influencer la stratification thermique des retenues. Des différences d'absorbance des eaux de surfaces, dues à une modification du coefficient d'extinction molaire (K_d) va engendrer une variation de la température, de l'épaisseur, et de la position de la thermocline. Une variation de K_d de 0,29 à 3,00 m^{-1} permet de diminuer par un facteur d'environ 10, la profondeur et l'épaisseur du thermocline et de diminuer visiblement la température globale de la retenue (Heiskanen *et al.* 2015).

La *stratification oxygène* : l'oxycline (ou chimiocline), au-delà de 10m, sépare la zone oxygène où les eaux sont oxygénées ($[O_2] = 8$ mg/L), et la zone hypoxique où les eaux sont désaturées en O_2 ($[O_2] < 0,16$ mg/L). En dessous de ces eaux pauvres en O_2 , se trouve la zone anoxique avec des concentrations en O_2 quasi nulles ($[O_2] < 0,04$ mg/L). Cette stratification est spécifique de certaines dynamiques lacustres. Elle se retrouve notamment dans les lacs turbides ou eutrophes, avec des apports hydriques modérés et une morphologie peu propice au brassage des eaux.

Stratification hydrodynamique : le mixolimnion est la partie superficielle de la colonne d'eau mise en mouvement par le vent (≤ 10 m), alors que le monimolimnion en profondeur ne subit pas ces contraintes. Ce paramètre joue un rôle très important dans la dynamique des cycles biochimiques (Søndergaard *et al.* 1992, 2003) et impacte le fonctionnement de l'écosystème lacustre (Cai *et al.* 2012 ; Bayer *et al.* 2016 ; Wang *et al.* 2016). Une étude de Peng *et al.* (2019) met en corrélation la vitesse du vent et les communautés d'organismes benthiques, montrant qu'une augmentation de 50% de la vitesse du vent engendre sur les populations de *Brachyura Sowerbyi*, une augmentation de 25% des adultes et une diminution de 20% des larves. Ces variations de populations de macro invertébrés pourraient notamment s'expliquer par les variations d'oxygénation et d'apport de MO (substrat) générées par les changements de vitesse de vent. De plus, ce processus de brassage des eaux peut entraîner une remise en suspension des sédiments (Li *et al.* 2006 ; Qin *et al.* 2004), une libération des nutriments vers la colonne d'eau, des changements physico-chimiques des conditions du sédiment dus à une oxygénation du sédiment superficiel impactant les processus biologiques (Shao *et al.* 2013 ; Wu et Hua 2014 ; Huang *et al.* 2015 ; De Faria *et al.* 2017).

Il est également possible d'observer des variations de pH dans la colonne d'eau. Le pH des eaux est généralement compris entre 6 et 8. Il peut être influencé par l'activité biologique du milieu aquatique, pouvant se traduire par des variations brutales du pH des eaux de surface, en fonction des saisons. Ces variations de pH suivent généralement les variations de concentration en O_2 . En effet, l'activité photosynthétique engendre une augmentation du

pH alors que la fermentation, qui rejette du CO₂ dans le milieu, entraîne une diminution du pH (Meyer *et al.* 2004).

Un autre paramètre, la géomorphologie de la retenue, peut avoir des répercussions sur le sédiment. La géométrie de la retenue va déterminer les conditions hydrodynamiques au sein du réservoir, qui vont directement impacter la circulation des masses d'eau et les taux de sédimentation (Carpenter 1983). Par exemple, le ratio : $\frac{\text{profondeur moyenne du réservoir}}{\text{profondeur maximale du réservoir}}$ peut être utilisé comme indice de détermination du taux d'accumulation des sédiments. Plus ce ratio est faible plus le taux d'accumulation est important. Ce ratio, est lié à la géomorphologie de la retenue, et certaines valeurs de ce ratio sont associées à des formes géométriques particulières. Par exemple, un ratio < 0,5 correspond généralement à une géométrie hyperbolique, alors qu'un ratio ≈ 0,5 correspond généralement à une géométrie avec des cotés escarpés et fond plat, *i.e.* ellipsoïdale (Hutchinson et Edmondson 1957).

Dans le cas des retenues d'eau, ces différents processus de stratification permettent de distinguer (Figure 4.a et Figure 4.b) : i) Les eaux de surface, plus chaudes que les eaux de fond, euphotiques et brassées. Ces masses d'eau sont le lieu de la photosynthèse (zones de blooms algaux en cas d'eutrophisation et de production autochtone primaire), et se caractérisant par des conditions suroxygénées. Bien que mélangé, ce compartiment n'est pas forcément homogène, comme dans les lacs eutrophes, et subit de fortes variations de température, turbidité, pH et d'oxygénation au cours des saisons. ii) Les eaux de fonds, aphotiques, plus froides avec des variations de température annuelles plus faibles.

Ces phénomènes de stratification, peuvent avoir des répercussions sur les conditions physico-chimiques du sédiment de surface ou sur les apports de MO. Néanmoins, l'analyse de ces profils ne permet pas toujours de décrire de façon détaillée la dynamique des retenues. Ainsi en comparant différents profils de retenue en contexte de montagne illustrés à la Figure 4.b, nous constatons que la profondeur de stratification photique n'explique pas toujours la position de la thermocline (lac de Marlet), l'écart de température entre la surface et le fond (lac d'Arpont), ou le taux d'O₂ qui est à 50% de saturation et non à saturation dans le cas du lac Marlet. En effet, ces phénomènes sont en interaction les uns avec les autres et la modification d'un d'entre eux aura des conséquences sur tous les autres. Cependant, il est difficile d'en déterminer précisément l'impact au sein d'une retenue. De plus, ils sont également influencés par des paramètres extérieurs à la retenue comme les conditions climatiques, les propriétés physico-chimiques de l'eau entrante ou les caractéristiques du BV.

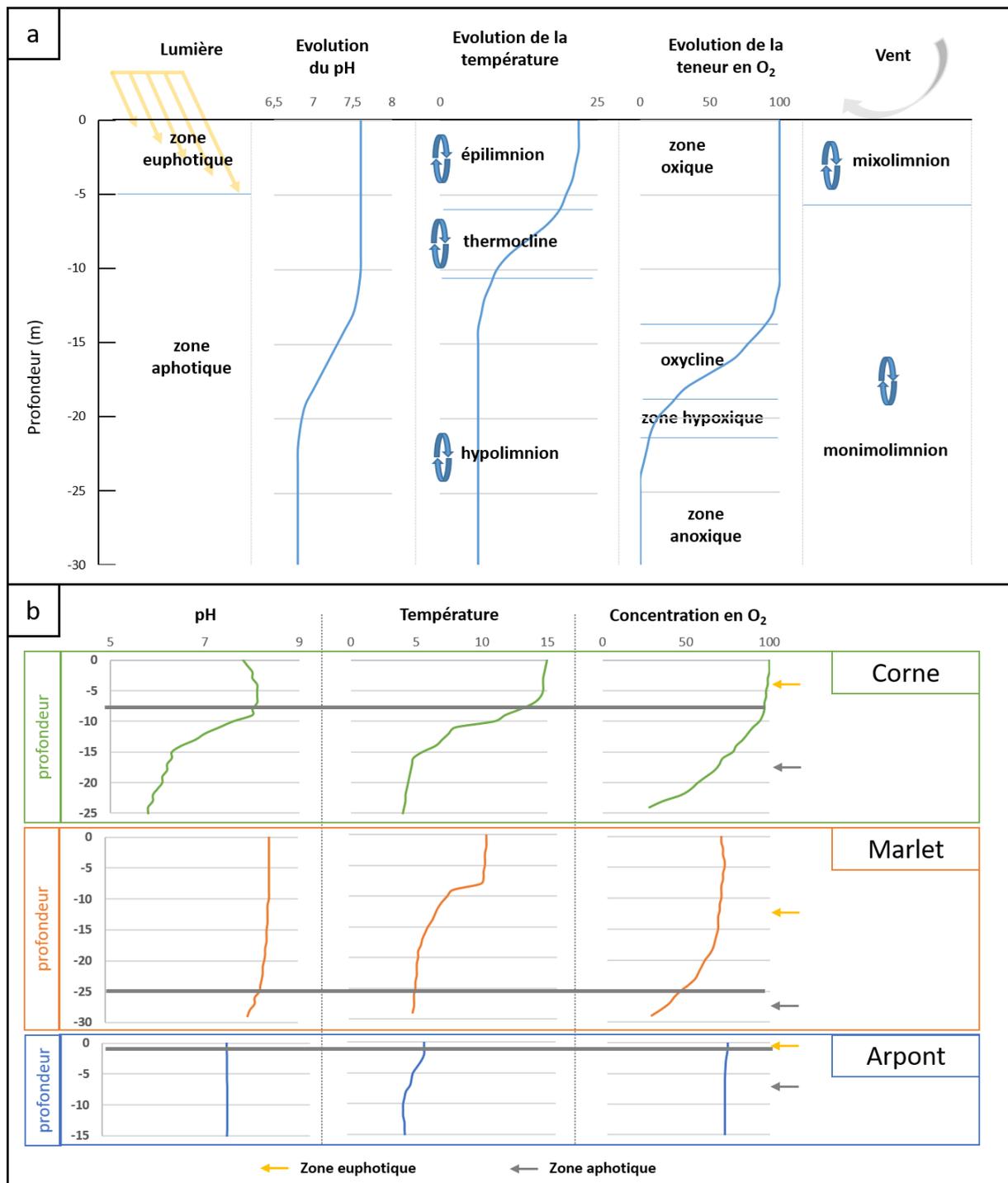


Figure 4 : Evolution des conditions physico-chimiques de la colonne d'eau : a) en fonction des zones de stratification ; b) exemples de profils d'eau des lacs de montagne de Corne, de Marlet et d'Arpont lors de l'été 2016 (d'après le Rapport annuel 2016 de l'Observatoire des lacs d'altitude et Wetzel (2001)).

I.1.2.2. Les dynamiques au sein du sédiment

Les conditions physico-chimiques, qui vont notamment conditionner le type d'activité biologique, ne sont pas les mêmes au sein d'un même sédiment. D'ailleurs, il est généralement fait la distinction entre le sédiment superficiel et le sédiment de fond.

Les sédiments superficiels se caractérisent par des apports de MO fraîches. Cette MO est composée de polymères extracellulaires, issus des biofilms des microorganismes (Gebersdorf *et al.* 2009), qui vont permettre une meilleure cohésion et augmenter l'imperméabilité de la surface sédimentaire (Gebersdorf *et al.* 2009 ; Vignaga 2012), et d'un apport de MO récent provenant de la colonne d'eau, à un stade d'évolution peu avancé. Ils sont généralement en condition aérobie, sur les premiers centimètres de la surface (de 0 à 2 cm), excepté pour les sédiments situés en dessous de l'oxycline (Thomsen *et al.* 2004). Le taux d'oxygénation de ces sédiments est notamment entretenu par des phénomènes de bioturbation, défini comme "l'ensemble des processus de transport effectués par les animaux qui affectent directement ou indirectement les matrices sédimentaires. Ils comprennent à la fois le remaniement des particules et la ventilation des tunnels" (Kristensen *et al.* 2012). Ces phénomènes de bioturbation ont pour conséquence un brassage et une aération des sédiments. Les échanges d'O₂ dans l'eau sont bien moins rapide (10000 fois moindre) que dans l'air (Glud 2008), ce qui explique l'importance particulière de ces phénomènes de bioturbation sur l'oxygénation des sédiments superficiels (Baranov *et al.* 2016). Les phénomènes de remise en suspension, par la mise en mouvement des masses d'eau dans le cas de retournement des lacs stratifiés, ou de mixolimnion des lacs peu profonds, jouent un rôle dans l'oxygénation du sédiment superficiel, en permettant notamment de mélanger les masses d'eau et de brasser le sédiment de surface. Toutefois, l'efficacité de ce phénomène est plus faible que celle de la bioturbation.

Les sédiments de fond, quant à eux, présentent des conditions anoxiques voire anaérobies (Figure 5). Les échanges avec la colonne d'eau diminuent avec la profondeur. Dans le sédiment de fond, ces échanges ne permettent pas de compenser la consommation d'O₂ d'origine biologique et va entraîner son épuisement. Cet épuisement oblige les bactéries à utiliser d'autres accepteurs terminaux d'électron, pour respirer. Parmi ces respirations, il existe notamment la respiration nitrate, la respiration fer ou la respiration sulfate. Ces respirations interviennent successivement, selon le couple red-ox engagé et le gain d'énergie associé. Ces processus de respiration vont modifier le potentiel red-ox qui va diminuer avec la profondeur. Une fois en condition anoxique, à un potentiel de -250 mV, des processus de fermentation ou de méthanisation, déterminés par le pH, vont se mettre en place. De plus, l'accumulation de sédiments va générer des processus d'enfouissement. De fait, ces sédiments sont constitués de MO ancienne, issue de dépôts antérieurs. Cela se traduit également par un taux de compression important dans ce milieu, qui entraîne une diminution de la taille des pores avec la profondeur (Figure 5) (Alderson *et al.* 2016).

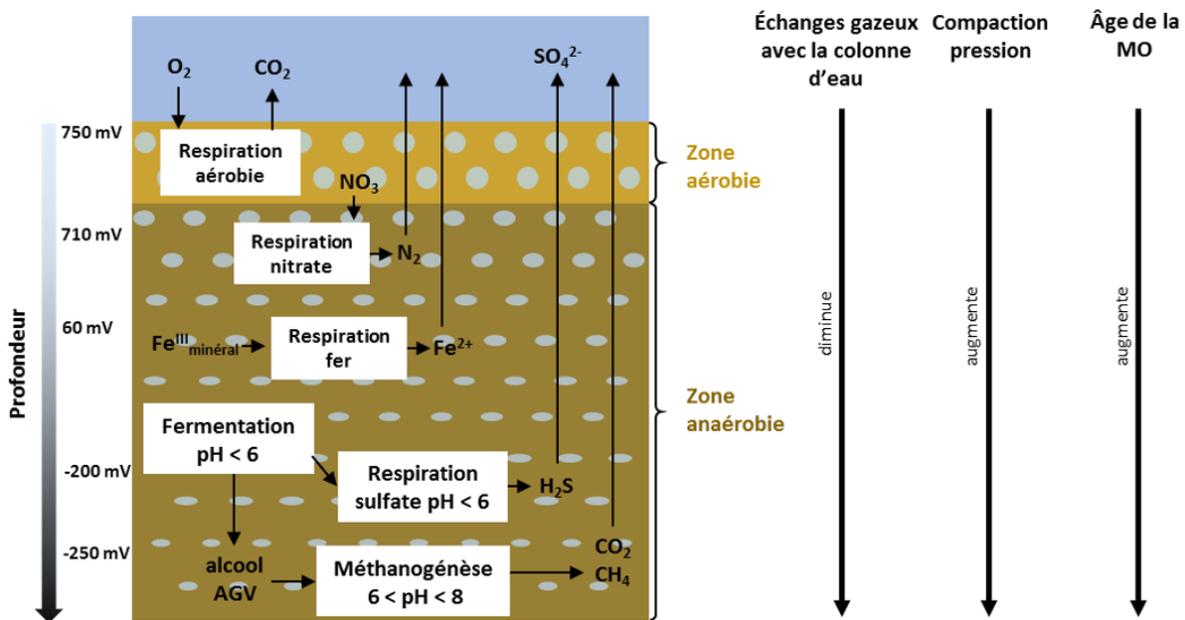


Figure 5 : Schéma de l'évolution des conditions physico-chimiques et de l'activité microbologique dans le sédiment en fonction de la profondeur (d'après Alderson *et al.* 2016).

I.1.2.3. Description de la fraction minérale

La fraction minérale des sédiments se compose notamment de sous-produits de l'érosion de la roche mère du BV (Church 2002).

L'apport de cette matière inorganique dans le sédiment dépend de deux principaux processus de transfert, selon des phénomènes de i) transport/sédimentation qui constitue le déplacement de particules minérales et de ii) dissolution/solidification qui dépend des conditions physico-chimiques ou qui peut être issue de processus biogéniques. Ces processus de transfert vont varier en fonction de l'altération du socle rocheux, appelée supergène (Bichet et Campy 2013). Les facteurs physiques, vont induire une altération de la roche mère en engendrant une fragmentation/désagrégation des roches par cristallisation secondaire, cryoclastie, décompression ou thermoclastie. De plus des facteurs chimiques (pH, potentiel red-ox), vont engendrer une dissolution des minéraux (notamment par des phénomènes d'hydrolyse) qui va également participer à l'altération supergène. Enfin des facteurs biologiques, liés à des phénomènes d'acidification (acidolyse et complexolyse), à la dissociation de fragments par les réseaux racinaires, à des processus d'oxydoréductions ou de complexation impliquant les minéraux, vont également altérer le socle rocheux.

L'importance de ces différents processus d'altération vont dépendre d'autres facteurs. Ainsi les roches présentent des sensibilités différentes aux érosions mécaniques et chimiques, qui sont estimés à l'aide d'indices (Chorley *et al.* 1984 ; Meybeck 1987 ; Probst et Suchet 1992). La dissolution des roches va dépendre de leur composition minéralogique.

De même, les conditions environnementales vont jouer un rôle important sur et les processus d'altération et de transport des minéraux. Par exemple, un couvert végétal dense (forêt ou prairie) diminue fortement les phénomènes d'érosion : d'un facteur 2 ou 3 pour les cas des forêts (Bichet et Campy 2013). En effet, nous pouvons remarquer, sur la Figure 6 que les forêts et prairies ont un coefficient de protection 5 à 6 fois supérieur à celui d'un sol cultivé.

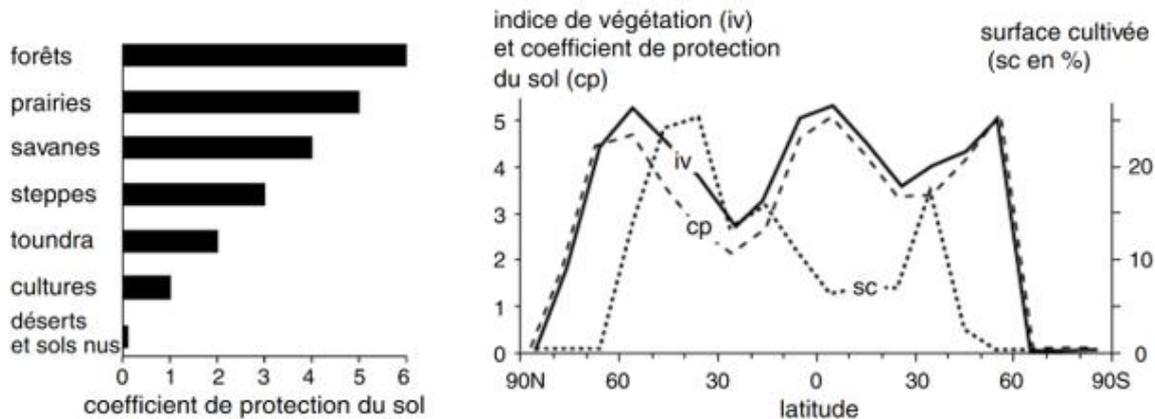


Figure 6 : Protection de la surface du sol par la végétation vis-à-vis des phénomènes d'érosion (d'après Bichet et Campy 2013).

Le climat, comme la température peuvent, par les cycles de gel-dégel ou par dilatation des roches, augmenter leur altération. La pente va également influencer la vitesse d'altération. Une faible pente, va généralement induire une couche d'altérite plus épaisse et mieux conservée, sur laquelle se développe un sol. Dans ces milieux, les processus d'érosion sont moins actifs.

Une partie des minéraux dissous va contribuer à la fraction minérale des sédiments lacustres. Le changement des conditions physico-chimiques, et les processus de floculation, peuvent contribuer à la précipitation de ces éléments dans le fondes retenues. De plus, les micro-organismes, qui assimilent et sont constitués de ces minéraux, vont constituer un apport lorsque leurs cadavres vont sédimenter. Les processus biogéniques, peuvent être pour certains lacs la principale voie d'apport inorganique, avec notamment l'accumulation de squelettes bactériens de diatomées, riches en Si et Ca (Ogier 1999 ; Deconinck et Chamley 2011). D'autres formes minérales peuvent être observées comme les associations de Fe et S sous forme de Pyrite (FeS_2), de sulfures de fer métastables (FeS), de phosphorites (formées par les phosphates en conditions aérobies) ou de carbonates issus d'une augmentation du pH qui peut être induite par les microorganismes (Baudin *et al.* 2017 ; Schulz et Zabel 2006).

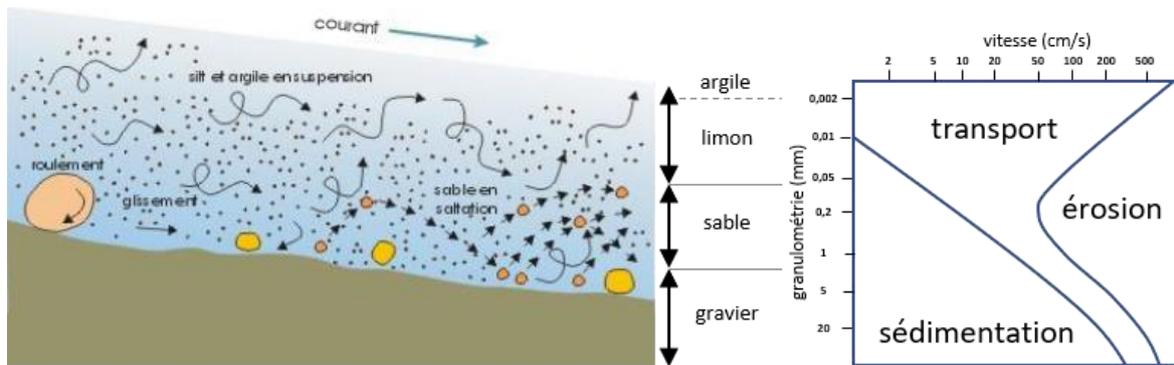


Figure 7 : Conditions et procédés des phénomènes de transport et de sédimentation des particules en milieu aquatique (d'après Anger 2014).

Ces différentes particules minérales vont être transportées jusque dans les retenues où elles vont sédimenter et se déplacer au sein de la retenue en fonction des conditions hydrodynamiques et selon différents procédés (Figure 7). Cela va se traduire par une évolution des particules minérales le long de la retenue (Figure 8). En entrée de réservoir, nous retrouvons généralement une zone où s'accumule les fractions grossières tel que les cailloux, graviers, sables qui ont besoins d'un courant important pour être charriés. Ce dépôt grossier, en amont de retenue est appelé delta. Plus on se rapproche de l'exutoire, plus la fraction minérale possède une granulométrie fine et la proportion d'argiles et sable fin augmente. Ces sédiments seront considérés comme des boues, et sont généralement riches en MO.

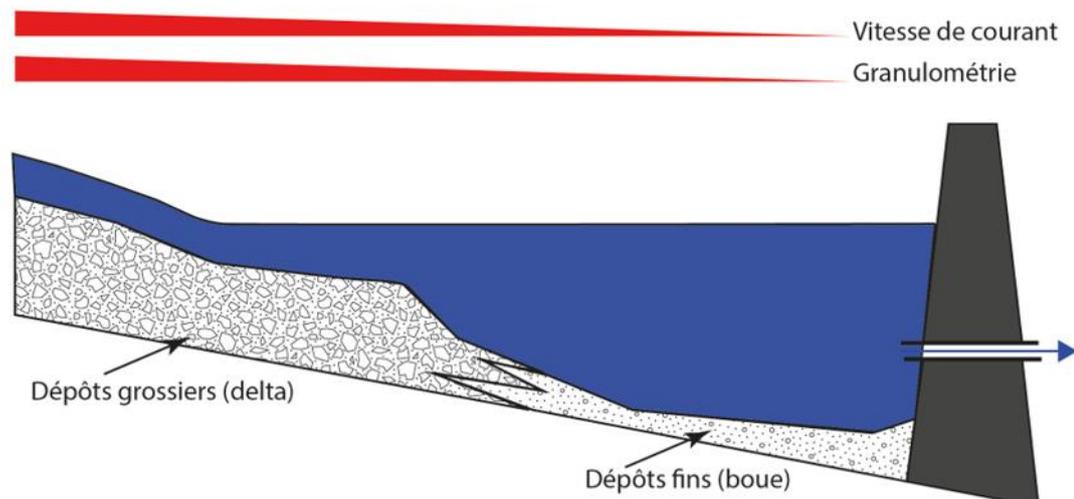


Figure 8 : Evolution de la granulométrie des sédiments en fonction de la position de la retenue.

Ainsi ces différents processus vont engendrer un transport des éléments inorganiques vers les retenues, qui vont sédimenter dans le fond des réservoirs sous forme particulière. Leur nature, liée à celle de la roche dont elle est issue, est composée de formes minérales plus ou moins cristallisées, qui peuvent varier en fonction de la granulométrie. Elle sera donc spécifique à chaque site et présentera également des évolutions au sein du réservoir. Les formes cristallisées, comme les quartz, ou les feldspaths, vont constituer la fraction grossière des sédiments et présentent une surface spécifique de l'ordre de la dizaine à la centaine cm^2/g et se caractérisent par une grande stabilité et des interactions modérés avec le reste du sédiment (Langenbach *et al.* 2009). Les argiles, issues de l'altération de la roche mère possèdent une granulométrie fine. Elles se caractérisent par une surface spécifique de l'ordre de 10 à 70 m^2/g et allant jusqu'à 810 m^2/g (respectivement pour les argiles non expansibles et expansibles) et une surface chargée positivement avec la possibilité d'engager de nombreuses interactions avec les autres constituants des sédiments (notamment chargés négativement) (Carter *et al.* 1992). La fraction minérale amorphe, moins stable, très réactive, va réagir avec de nombreuses espèces et va être responsable de nombreuses interactions entre les constituants du sédiment. L'ensemble de ces interactions sera développé au paragraphe I.2.4.

Le Tableau 1 permet de comparer la composition élémentaire des sédiments de barrage avec celle de sols communs. On constate que leur composition est proche. Le sédiment lacustre se différencie des sédiments marins par la nature de sa phase minérale, qui présente des teneurs en Fe généralement plus forte et des teneurs en K et Na moins importantes que pour le sédiment marin.

Tableau 1 : Exemples de composition élémentaire, exprimée en %, pour différents types de matrices organo-minérales.

| Eléments | Moyenne des sols mondiaux | Sol brun de forêts | Sol granitique | Sédiment lacustre | | Sédiment lacustre | Sédiment océanique |
|------------|---------------------------|--------------------------|---------------------------|----------------------------------|--------------------|----------------------------|--------------------|
| | | | | Espagne de l'est | Espagne de l'ouest | | |
| O | 49.0 | 52.6 | | | | | |
| Si | 33.0 | 28.3 | 41.1 | 18.3 | 26.8 | 14.1 | 27.2 |
| Al | 7.1 | 9.3 | 7.3 | 7.2 | 8.5 | 1.1 | 3.8 |
| Fe | 4.0 | 5.9 | 2.1 | 3.3 | 4.1 | 0.7 | 1.7 |
| C | 2.0 | 0.9 | | | | | 0.0 |
| K | 1.4 | 1.4 | 0.3 | 2.1 | 2.7 | 0.3 | 0.6 |
| Na | 0.5 | 0.0 | 0.0 | | | 0.2 | 0.7 |
| Ca | 1.5 | 0.2 | 0.2 | 10.8 | 0.5 | 10.3 | 13.3 |
| Mg | 0.5 | 0.4 | 0.1 | 1.6 | 0.8 | 0.4 | 1.2 |
| Ti | 0.5 | 6.3 | 0.9 | 0.3 | 0.4 | 0.1 | 0.3 |
| N | 0.2 | 0.1 | | | | | 0.0 |
| P | 0.1 | 0.1 | 0.0 | 0.1 | 0.2 | 0.0 | 0.1 |
| Mn | 0.1 | 0.1 | 0.0 | 0.1 | 0.1 | 0.0 | 0.1 |
| LOI | | | | | | | 22.1 |
| | Takeda <i>et al.</i> 2004 | Yanai <i>et al.</i> 2012 | Nyakairu et Koerberl 2001 | Lopez Laseras <i>et al.</i> 2006 | | Stromgren et Brunberg 2006 | Carpentier 2007 |

I.1.2.4. Composition de la fraction organique

I.1.2.4.1. Généralités

La MO des sols et sédiments est d'origine biologique vivante, ou morte à différents stades de dégradation. Parmi cette matière, la biomasse vivante représente une faible fraction, la fraction de MO fraîche compte pour une part non négligeable, et la fraction issue de l'évolution de la MO au sein des matrices organo-minérales, dite « humique », constitue la part majoritaire (Figure 9) (Meyers et Ishwatari 1993 ; Likens 2010). La MO des sédiments lacustres peut provenir de la biomasse issue du BV ou de la retenue (Bauer et Bianchi 2011). Elle reste peu étudiée contrairement à celle des sédiments marins ou des sols qui font l'objet de nombreuses études (Paul et Clark 1996 ; Burdige 2007 ; Paul 2016) et ce dans des domaines tels que la climatologie, l'agronomie, l'environnement (Regnier *et al.* 2013 ; Kleber *et al.* 2007 ; Tahiri *et al.* 2014).

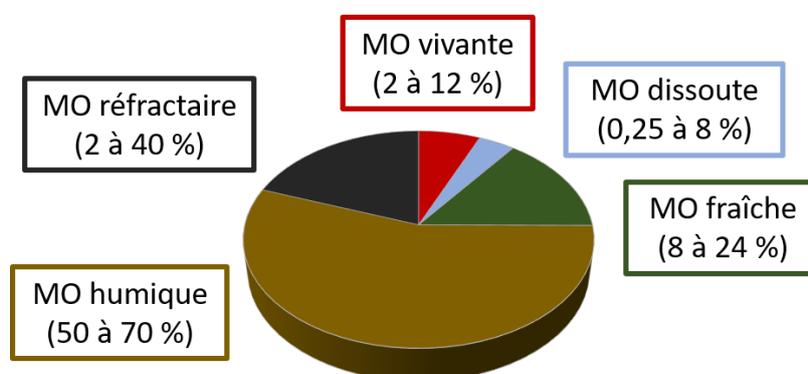


Figure 9 : Exemple de contribution des différents types de MO au sein du sol (d'après Schwenke 2004 et Saenger 2013).

I.1.2.4.2. Description et composition de la matière organique des sols et sédiments

I.1.2.4.2.1. La biomasse vivante

La biomasse vivante des retenues se compose de micros et macro-organismes tels que les algues, les bactéries ou les métazoaires (Verneaux *et al.* 1993 ; Schaffner *et al.* 1987). Généralement les études sur le sujet, traitent séparément la biomasse macro et microscopique. Cette séparation s'explique notamment du fait que les méthodologies d'étude de chacune d'entre elles sont très différentes.

Au sein des retenues, un intérêt particulier est porté à la biomasse de la colonne d'eau. La somme de cette biomasse vivante représente néanmoins une faible fraction de la MO totale d'une retenue. Elle est estimée à moins de 2% du C organique des océans (Cauwet 1981). Dans le cas du lac Michigan, elle peut représenter jusqu'à 150 g/m²/an, répartie comme suit : biomasse piscivore 72 g/m²/an ; biomasse planctonique 72 à 92 g/m²/an ; biomasse planctonivore 3 à 4 g/m²/an. Les quantités et la distribution de cette biomasse sont très variables, et vont fluctuer au cours du temps et selon les retenues. Les travaux de Jonsson *et*

al. (2001) mettent en avant la variabilité de la distribution de la biomasse de l'épilimnion entre différentes années d'un lac (Orträsket) oligotrophe de Suède. Dans ce cas d'étude sur les années 1994 et 1995, où la MO totale est restée stable d'une année sur l'autre (comprise entre 10 et 11 mg_C/L), les bactéries et les ciliés en 1994 comptaient respectivement 62 et 2 µg_C/L, alors qu'en 1995 elles représentaient respectivement 42 et 20 µg_C.L⁻¹ (Tableau 2).

Tableau 2 : Exemple de la quantité de MO vivante au sein d'une retenue de Suède oligotrophe non anthropisée (en µg_C.L⁻¹) (TOC = carbone organique total ; POC = carbone organique particulaire) (d'après Jonsson *et al.* 2001).

| année | 1994 | 1995 | 1996 |
|----------------------------|----------------------|-----------------------|--------------|
| bactéries | 62 (43-91) | 42 (24 - 66) | 18 (11 - 35) |
| Hétéro/ Mixotrophes | 10(2-19) | 6 (1 - 11) | 6 (4 - 9) |
| Autotrophes | 11 (2-45) | 9 (5 - 13) | 10 (3 - 31) |
| Ciliés | 2 (0-9) | 20 (10 - 41) | _____ |
| Métazooplanctons | 6 (0,3-17) | 4 (0,3 - 9) | _____ |
| POC | 920 (390-1270) | 530 (390 - 740) | _____ |
| TOC | 10200 (9200 - 11400) | 10900 (10000 - 12300) | _____ |

Cependant, même si cette biomasse représente une faible fraction de la MO des lacs et de leurs sédiments, son rôle est primordial car elle est à l'origine des apports de MO autochtone. De plus, elle est très importante pour l'établissement de la biomasse benthique, dont l'augmentation des populations est corrélée avec l'augmentation de la production primaire des retenues (Specziar et Vörös 2001 ; Kajak 1988 ; Johnson et Wiederholm 1992 ; Likens 2010).

La biomasse du sédiment (benthique) est quant à elle moins renseignée. Comme pour la biomasse de la colonne d'eau, il est fait la distinction entre biomasse micro et macroscopique.

La macrofaune benthique est estimée souvent par dénombrement, pour cela un échantillon de sédiment est rincé sur tamis (0,1 à 1 mm), la biomasse retenue est récupérée, éventuellement colorée, puis dénombrée (ou pesée). Cette biomasse est représentée par une grande diversité d'espèces (plusieurs centaines d'espèces de macro-organismes), dont les principales sont représentées à la Figure 10. La densité de population de la macrofaune benthique observée est généralement comprise entre 1000 et 10000 individus/m², avec une densité des métazoaires totaux estimée à environ 10⁶ individus/m². Cette macrofaune représente 0,2 à 100 g_{masse sèche}/m², en excluant les bivalves qui peuvent contribuer à plus de 10 g_{masse sèche}/m² (Likens 2010). La biomasse benthique est différente d'un réservoir à l'autre et varie également au sein des retenues. Par exemple, elle est présente uniquement lorsque l'eau à l'interface eau-sédiment est oxygénée. En effet, ces organismes ont besoin d'O₂ pour respirer et très peu d'entre eux peuvent résister à des conditions d'hypoxie même momentanées (Likens 2010). De plus, la nature des apports de MO, et le fonctionnement de la retenue vont influencer le développement de cette biomasse. Généralement, plus la profondeur augmente, moins cette biomasse est riche (Strayer et Lowell 1985). D'autres facteurs, comme la température, la granulométrie du sédiment, et les caractéristiques physico-chimiques des eaux vont également impacter la biomasse en quantité et diversité (Bredenhand et Samways 2009 ; Cai *et al.* 2012). Cette biomasse joue un rôle prépondérant dans les processus d'évolution de la MO et de bioturbation du sédiment.

La biomasse microscopique est déterminée en extrayant la MO microbienne, généralement par fumigation au chloroforme qui engendre la lyse cellulaire du sédiment. Elle est estimée à 4000 mg.m⁻² (Wetzel 2001). Les bactéries représentent la majeure partie de cette biomasse microscopique du fait des conditions aphotiques et majoritairement anoxiques du sédiment. Les communautés qui la composent sont estimées par analyse génétique le plus souvent en se basant sur 16S rRNA gene clone library. Elles vont varier en fonction des conditions du milieu, et sont d'ailleurs utilisées comme indicateur de la qualité du milieu. Parmi elles on retrouve notamment des proteobactéries (47% à 67%), et des bactéroïdètes (12% à 22%), qui constituent la majeure partie des communautés bactériennes du lac de Genève ou de Kasumigaura (Haller *et al.* 2011 ; Tamaki *et al.* 2005). D'autres espèces se retrouvent quasi exclusivement dans le sédiment à des profondeurs inférieures à 2 cm. C'est le cas de Geobacteraceae (bactérie anaérobie cheno-organotrophique réputée pour réduire le fer), desulfobacteraceae (bactérie anaérobie cheno-organotrophique réputée pour réduire les sulphates) ou des bactéries méthanogènes comme Methanosaeta ou Methanomicrobiales (Haller *et al.* 2011). Cette biomasse joue un rôle prépondérant dans les processus et voies d'évolution de la MO ainsi que sur les conditions du sédiment. De plus elle représente une source de MO pour le sédiment avec ces organismes qui à leur mort viennent enrichir sa teneur en MO.

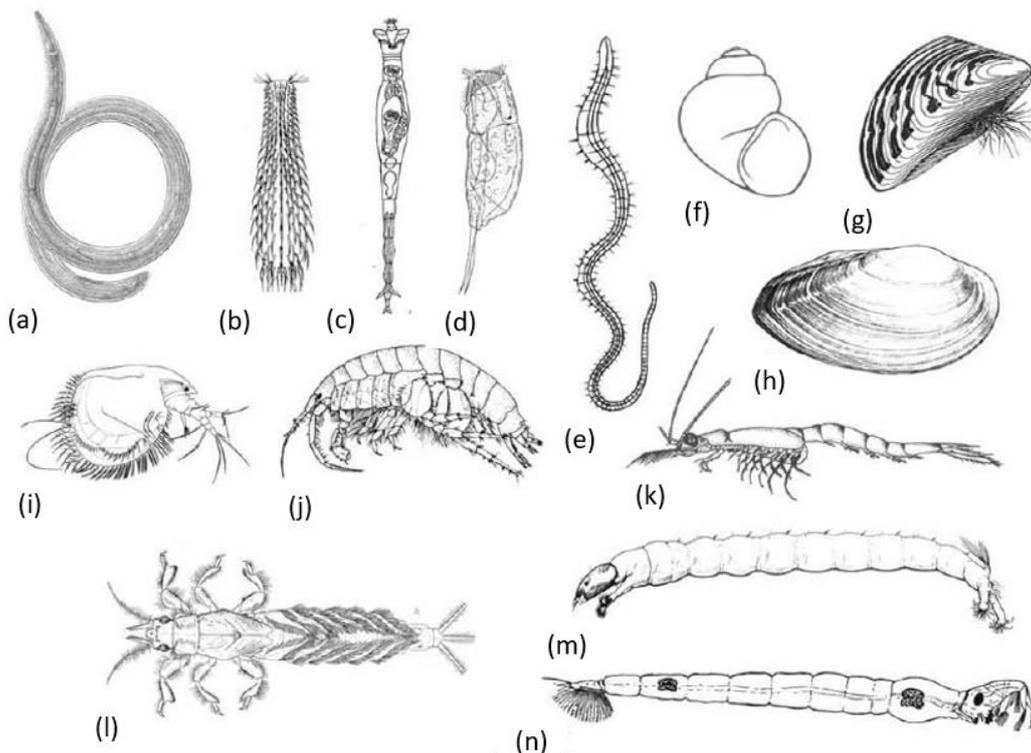


Figure 10 : Représentation des espèces majeures composant la macrofaune benthique des sédiments lacustres (d'après Likens 2010) : (a) nématode (2 mm) ; (b) gastrotrich (0,2 mm) ; (c) bdelloïde rotifère (0,1 mm) ; (d) pléomérotifère (0,1 mm) ; (e) tubificid oligochaète (50 mm) ; (f) hydrobiide snail (3 mm) ; (g) bivalve *Dreissena* (20 mm) ; (h) unionide bivalve (75 mm) ; (i) cladocère (1 mm) ; (j) amphipode (10 mm) ; (k) mysid shrimp (20 mm) ; (l) éphéméroptère mayfly (20 mm) ; (m) chironomide (10 mm) ; (n) phantom midge *Chaoborus* (10 mm).

I.1.2.4.2.2. La matière organique fraîche ou substances dites « non humiques »

La MO fraîche provient de fragments d'organismes vivants ayant subi peu ou pas de transformations. Elle se définit notamment par une structure chimique proche de celle des résidus organiques dont elle est issue (végétaux, animaux, ou bactériens). Pour le sol, elle se compose principalement de cellulose, hémicellulose et de lignine qui sont les principaux constituants de ce groupe de MO et en quantité moindre de lipides et protéines (Calvet 2003 ; Gobat *et al.* 2010). La Figure 11 montre que le type de MO apportée par les différents organismes est spécifique. Les apports de lignine et cellulose seront spécifiques aux végétaux supérieurs et par conséquent représentatifs des apports terrestres (allochtones). Les organismes autochtones quant à eux, sont constitués majoritairement de partie de protéines et de glucides (autres que la cellulose) et leur MO sera par conséquent potentiellement plus facilement métabolisable.

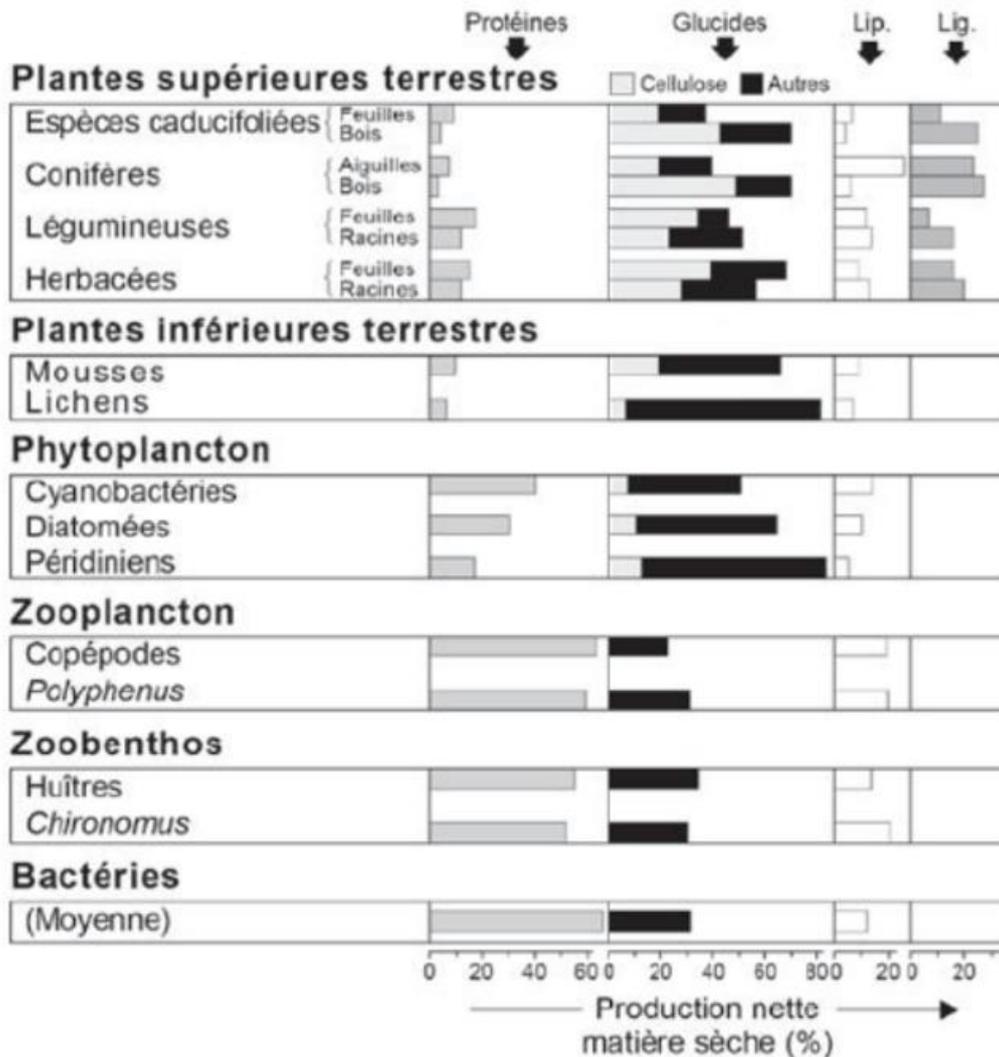


Figure 11 : Distribution des principales familles biochimiques de la MO (protéines, glucides, lipides et lignines), de différents groupes d'organismes vivants, en % (issu de Baudin *et al.* 2017 et d'après Huc 1980).

La MO des sédiments est essentiellement d'origine végétale à plus de 90% (Meyers et Ishiwatari 1993). Cette fraction d'origine végétale est composée de MO d'origine terrestre (vasculaire) et algale (non vasculaire) (Meyers et Ishiwatari 1993). La MO sédimentaire sera donc composée des constituants et dérivés de ces apports végétaux, tels que la lignine et les glucides. L'analyse et l'étude de ces substances sont indispensables pour cerner la nature de la MO sédimentaire (Figure 11). Ces constituants de la MO ont un rôle spécifique au sein des êtres vivants, et sont répartis de manière particulière au sein des organismes. Les protéines, certains glucides (les monosaccharides), la chlorophylle, sont des constituants intracellulaires alors que la membrane cellulaire est majoritairement composée de lipides et de cutine et la paroi constituée de cellulose et d'hémicellulose, le tout dans des proportions variables (Figure 11) (Kögel-Knabner 2002 ; Duchaufour 2018). Les principaux composés représentatifs de cette matière sont présentés ci-dessous :

Les lipides

Les lipides sont définis comme des molécules organiques insolubles dans l'eau ; et extractibles à l'aide d'un solvant apolaire (Bollag 1990). Ce groupe de molécules comprend de nombreuses espèces, tel que les acides gras, les phospholipides, les stérols ou les triglycérides, avec des masses molaires allant d'une cinquantaine de Da à plusieurs KDa. Au sein des cellules la majeure partie des lipides forme la paroi cellulaire (Willey *et al.* 2016). D'un point de vue structural, une partie des lipides se caractérise par la présence de chaînes carbonées aliphatiques apolaires, l'autre se caractérise par la présence d'un noyau stérane. Les lipides ont un temps de résidence important dans les matrices organo-minérales et sont par conséquent souvent utilisées comme biomarqueurs. L'analyse de ces marqueurs sert notamment à déterminer son origine terrestre ou marine, végétale ou bactérienne (Wakeham *et al.* 1997 ; Volkman 1986). Parmi les biomarqueurs fréquemment utilisés, on retrouve les stérols, les acides gras constitués d'un groupement carboxylique et d'une chaîne aliphatique plus ou moins longue, dont le taux et les positions d'insaturation ainsi que les ramifications vont être associées à certains organismes (bactéries, algues, végétaux supérieurs). Néanmoins l'estimation quantitative des apports, par le biais de ces méthodes est parfois remise en question en lien avec les processus de stabilisation de la MO (Kögel-Knabner *et al.* 2010).

La cellulose

La cellulose est le biopolymère le plus abondant sur notre planète, et représente le premier constituant de la paroi cellulaire des végétaux, algues et champignons (De Leeuw et Largeau 1993 ; Peberdy 1990). Elle est constituée par polymérisation d'unités glucoses par des liaisons β 1-4 (Figure 12). Sa masse molaire est donc extrêmement variable (de 50 à 2500 kDa). De nombreux organismes (par le biais d'enzymes) sont capables d'hydrolyser la cellulose en glucose afin de pouvoir le métaboliser. Elle constitue donc un marqueur de la MO plutôt récente, peu modifié, assimilable à des espèces lignifiées.

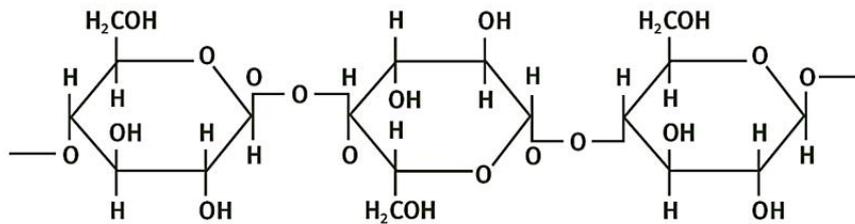


Figure 12 : Structure chimique de l'assemblage de molécules de glucose par polymérisation par liaison β 1-4 en cellulose.

Les protéines

Les protéines sont constituées par la polycondensation d'acides aminés (>100) par le biais de liaisons peptidiques et présentent un poids moléculaire élevé allant d'un à plusieurs centaines de kDa. Ces molécules possèdent quatre niveaux de structure (Figure 13) : i) la structure primaire, composée d'une suite d'acides aminés reliés par des liaisons peptidiques ; ii) la structure secondaire, qui représente l'agencement géométrique de cette suite (en hélice (α) ou feuillet (β)) ; iii) la structure tertiaire, qui représente l'agencement tridimensionnelle des structures secondaires ; iv) la structure quaternaire, qui définit l'agencement des différentes chaînes polypeptidiques qui composent la protéine. Cette structuration, confère aux protéines la capacité de former de nombreuses interactions avec la matrice sédimentaire (organique et minérale). Elles peuvent également changer de configuration tridimensionnelle en fonction des conditions environnementales (pH, salinité, température). Ces composés relativement peu étudiés au sein des matrices minérales complexes, sont suspectés de jouer un rôle important dans le fonctionnement des sols. Ces molécules possèdent également des propriétés catalytiques (elles comprennent notamment les enzymes). Les protéines représentent également une source d'azote organique. Parmi cet azote organique, les acides aminés (notamment les acides aminés essentiels) sont des molécules indispensables pour les organismes hétérotrophes et autotrophes.

Etapas de l'organisation d'une protéine

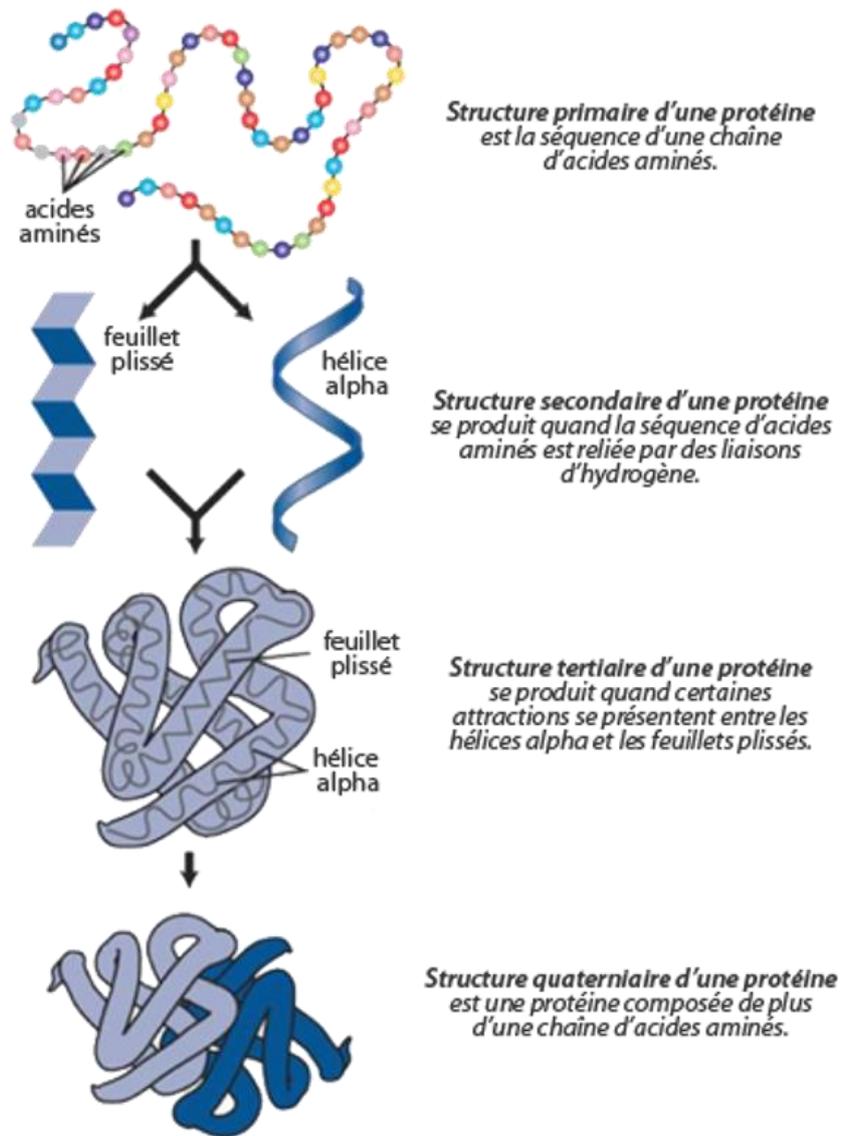


Figure 13 : Représentation des différents niveaux d'organisation des protéines (<http://www.reflexions.uliege.be>).

La lignine

La lignine, macromolécule à fort poids moléculaire, est un polymère majoritairement constitué par l'assemblage de quatre monomères (monolignols) phénoliques différents : alcool coniférique, alcool synapique, alcool cinnamylique, alcool coumarylique (Figure 14). Elle est issue du complexe lignocellulosique des plantes vascularisées (Hedges et Keil 1995 ; Otto et Simpson 2006). La lignine peut donc servir de marqueur des apports terrestres de MO, et peut également être utilisée pour déterminer le type de végétaux dont est issue la MO, en analysant les ratios entre ces différents monomères. Ce composé est peu ou pas métabolisé par les micro-organismes, et a longtemps été considéré primordial dans la constitution des substances humiques, pouvant même en constituer la structure de base (Calvet *et al.* 2015). Il représente la source majeure de composés non hydrolysables (Lutzow *et al.* 2006). Toutefois le temps de résidence des lignines s'avère plutôt faible dans les sols (Kiem et Kögel-Knabner 2003 ; Dignac *et al.* 2005). Dans ce type de matrices, certains organismes tels que les champignons, sont capables de décomposer la lignine par l'intermédiaire d'enzymes (ligninase, tannase, prolase). Nous noterons que les conditions d'anaérobiose des sédiments ne permettent pas une activité importante de ces organismes aérobies.

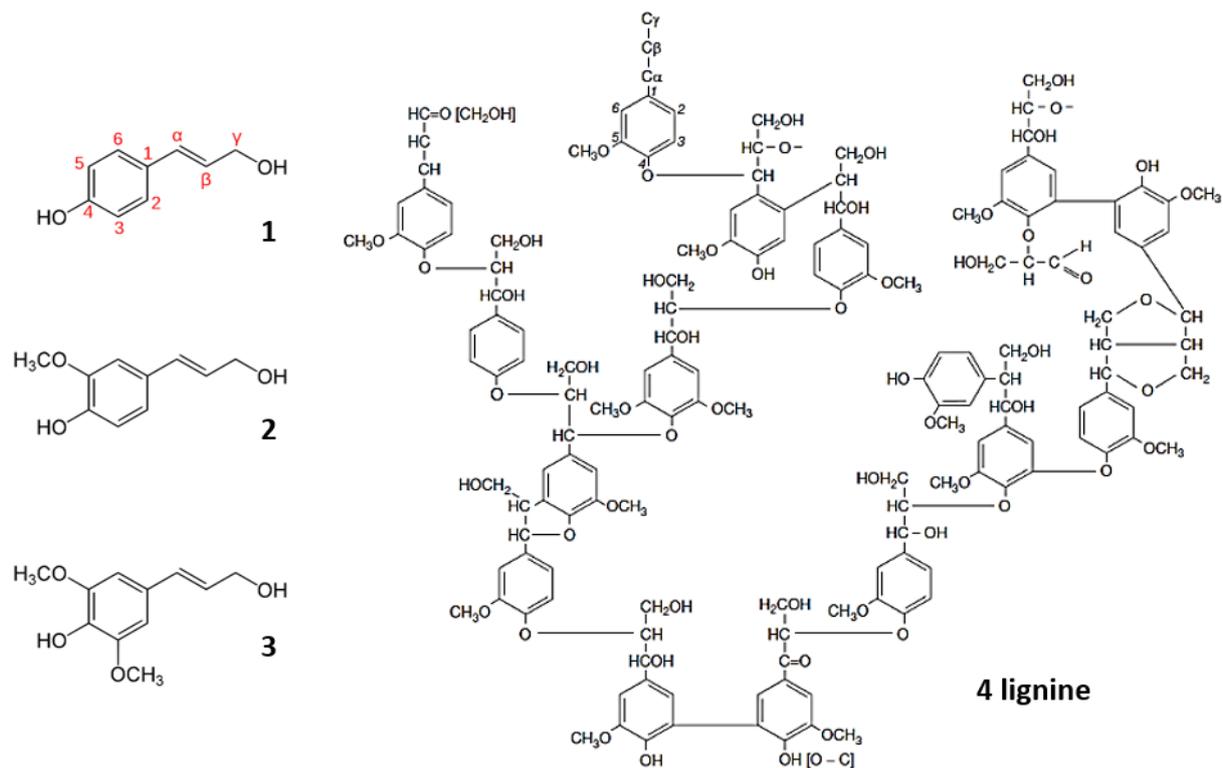


Figure 14 : Représentation des principaux monomères constituant la lignine : 1) acide coumarylique, 2) acide coniférylique, 3) sinapylique, et 4) d'un exemple d'agencement des monomères de lignine (d'après Adler 1977).

I.1.2.4.2.3. Les substances dites « humiques »

Ces substances, dites « humiques » sont des macromolécules, généralement observées au sein des matrices organo-minérales dont elles représentent une part importante. D'une manière générale elles constituent environ 60 à 90% du C organique total des sols et sédiments (Meyers et Ishiwatari 1995). Elles se caractérisent d'une part, par une forte proportion de groupements phénoliques, assemblés les uns avec les autres par des chaînes aliphatiques (peptides, saccharides, alcanes) et d'autre part par une forte teneur en groupements fonctionnels (Figure 15) : -OH, -COOH, -SH et C₆H₅-OH (Stevenson 1982, 1994 ; Aiken *et al.* 1985 ; Tahiri *et al.* 2014). Cette MO présente notamment un rapport C/N élevé (de 13 à plus de 70).

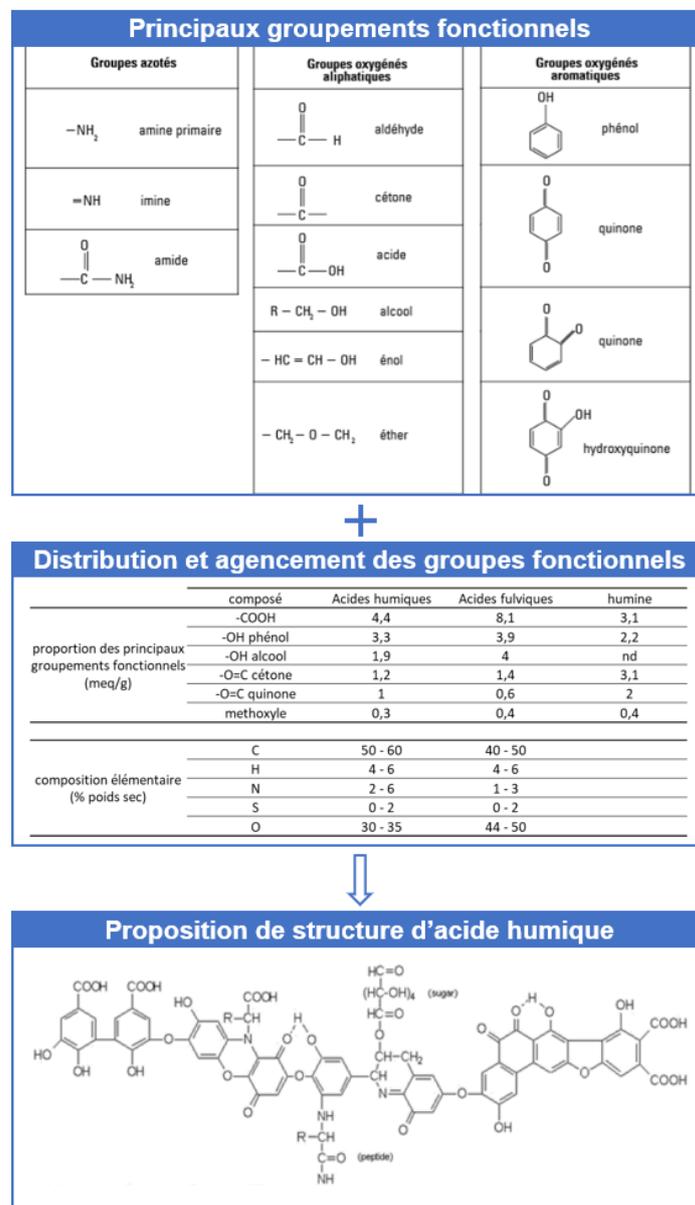


Figure 15 : Représentation des principaux groupements fonctionnels, de la composition élémentaire, et d'un exemple de proposition de la structure des substances humiques (d'après Stevenson 1994 ; Steelink 1985 et Calvet 2003).

Une classification, historique distingue les matières humiques en fonction de leur mode d'extraction/fractionnement. Elle distingue trois grandes familles de substances humiques, avec des caractéristiques différentes, parmi lesquelles on retrouve (Figure 16 les acides humiques (solubles en milieu alcalin) ; les acides fulviques (solubles en milieu alcalin et acide); et les humines (insolubles).

Les acides fulviques, représentent les produits issus des premières étapes d'humification, qui se transformeront en acide humique, puis en humine/charbon (Stevenson 1994). Ces composés ont des poids moléculaires compris entre 700 kDa et 10000 kDa (Boggs 1985 ; Ishiwatari 1973) et sont constitués d'un noyau phénolique substitué par des chaînes aliphatiques carboxylés (Plancque *et al.* 2001). Les acides humiques, ont un poids moléculaire compris entre 5000 et 10000 kDa (Boggs 1985 ; Ishiwatari 1973). Ils sont issus de l'évolution des acides fulviques, qui engendre notamment une augmentation de la taille de la structure chimique ainsi que la perte de groupements COOH et COO⁻. Cette évolution donne lieu à des composés avec des ratios C/H plus faibles et C/O plus grands : le pourcentage de H et O diminue impliquant une augmentation de la fraction de C. L'humine, qui est elle-même issue de l'évolution des acides humiques, présente de nombreux points communs avec ces derniers. Cependant, l'humine se caractérise par une diminution des fonctions polaires comparé aux acides humiques et une solubilité réduite en milieu aqueux. Ces différentes macromolécules sont isolées expérimentalement et correspondent à la MO issue d'une extraction à la soude, au tétraborate de sodium ou au pyrophosphate de sodium (Bremner 1946 ; McKeague 1967 ; Greenland 1971 ; Stevenson 1994). De plus cette matière présente une structure colloïdale et donc une surface spécifique très importante, ce qui la rend très réactive.

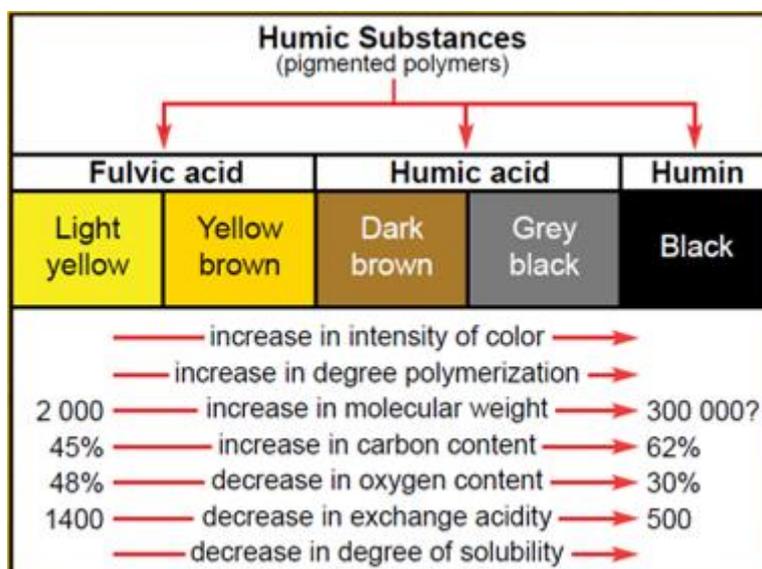


Figure 16 : Représentation de l'évolution des propriétés des composés humiques, fulviques et humine au cours de « l'humification » de la MO (d'après Schnitzer 2015).

I.1.2.4.2.4. La matière organique réfractaire

La MO réfractaire ou « black carbon », est constituée de composés issus de la combustion, la minéralisation ou métabolisation incomplètes de la MO. Ce type de MO est considérée comme extrêmement stable, avec un temps de résidence dans les sols très long, de l'ordre du millénaire. Cette stabilité s'explique notamment par sa nature chimique réfractaires à la biodégradation (Schmidt et Noack 2000 ; Pessenda *et al.* 2001 ; Preston and Schmidt 2006), et par sa capacité à établir d'éventuels mécanismes de protection physique (Brodowsky *et al.* 2007 ; Liang *et al.* 2008). Ce groupe de MO est considéré comme un puits de carbone (Czimczik et Masiello 2007), et n'intervient donc pas dans la dynamique du carbone des sols. Son extraction et sa caractérisation soulèvent de nombreuses questions. En effet, cette matière, riche en composés aromatiques, présenterait des similitudes notamment structurales avec les substances humiques (Trompowsky *et al.* 2005). Il existe différentes techniques de caractérisation de la MO réfractaire, mais les résultats obtenus par ces différents protocoles ne sont pas comparables entre eux. Différentes études, comparant les méthodes de mesure de cette matière dans les sols, montre une variation importante des résultats entre les méthodes, avec des facteurs allant de 10 à 1000 (Poot *et al.* 2009 ; Schmidt *et al.* 2001 ; Roth *et al.* 2012). Toutefois, dans le cas du sédiment, cette mesure semble moins variable avec des facteurs allant de 1 à 15 pour le sédiment marin (Ziolkowski *et al.* 2011) et de 1 à 5 pour le sédiment lacustre (Hammes 2007), selon les techniques et selon les laboratoires. Mais aucune méthode ne détermine la quantité de « black carbon » correctement (Schmidt *et al.* 2001).

I.1.2.5. Agencement de la matière organique avec la matrice minérale

La MO, des matrices organo-minérales, constitue un ensemble hétérogène de composés organiques, qui se distingue par leurs caractéristiques physico-chimiques. Cette matière se caractérise par son agencement dans la matrice minérale, déterminé par les interactions avec les constituants de cette matrice (Rovira *et al.* 2010). Les recherches dans ce domaine, au cours des dernières décennies, ont notamment consisté à déterminer l'association et/ou l'organisation de la MO au sein des matrices minérales (Six *et al.* 2000 ; Christensen *et al.* 2001 ; Kleber *et al.* 2005, 2007). Cet arrangement de la MO, selon différents mécanismes, s'observe à différentes échelles et (Figure 17).

Ainsi, une partie de la MO réagit avec les surfaces minérales cristallines (Figure 17). Les composés susceptibles de s'adsorber sur les surfaces minérales, notamment les protéines ou les composés organiques avec des fonctions hydrophiles ou phénoliques, vont être différents selon la nature de la surface minérale (Kleber *et al.* 2007 ; Rillig *et al.* 2007). Parmi ces interactions, celles avec les argiles, (complexe argilo humique) ont fait l'objet d'une grande attention et s'explique par la surface spécifique importante de ces minéraux. De fait, la répartition de la MO est souvent associée à la granulométrie des particules minérales, en lien avec la surface spécifique des minéraux, et la présence de certaines espèces minérales : plus la granulométrie diminue, plus le taux de MO augmente (Kögel-Knabner et Amelung 2014).

A plus grande échelle la structure est dirigée par des interactions d'agrégation. La MO est susceptible de former des agrégats de différentes tailles (Figure 17), généralement différenciés entre micro et macro-agrégats (Tisdall et Oades 1982). Ces formations sont généralement induites par des phénomènes de faible énergie. Cela induit que ce type de structure peut facilement se décomposer, par de changements de conditions du milieu, ou par des actions mécaniques notamment provoquées par des phénomènes de bioturbation.

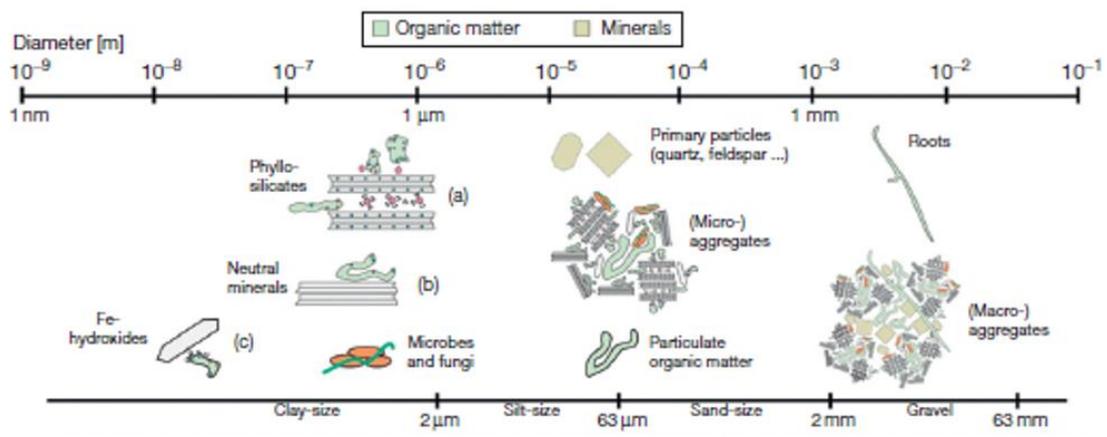


Figure 17 : Illustration des différents processus d'agencement de la MO au sein d'une matrice minérale (issu de Kögel-Knabner et Amelung 2014).

I.1.2.6. Etude de la matière organique

I.1.2.6.1. Méthodes d'étude de la matière organique

Les matrices sédimentaires sont un mélange d'une fraction organique plus ou moins liée à une fraction inorganique, dont les constituants sont en interaction. Au sein de ces matrices, la MO est assimilée à un mélange complexe de composés de différentes natures. L'étude de la MO des sols, contrairement à celle des sédiments, fait l'objet d'études depuis de nombreuses années. Les travaux de Feller (1998) mentionnent notamment les travaux de Martin en 1829, de Schloesing en 1874 ou de Maillard en 1913, portant sur l'étude du sol et de sa MO. Plus récemment les travaux de Sarkar *et al.* (2018) mettent en avant le champ de recherche que constitue le sol pour l'avenir, et l'intérêt d'étudier ce type de matrices. L'importance de la MO, pour les propriétés physico-chimiques des sols (capacité d'échange cationique, pouvoir de rétention d'eau, nutriments, stabilité, texture, ...), constitue donc un aspect très étudié de ces phases solides (Tahiri *et al.* 2014 ; Tipping *et al.* 2016 ; Six *et al.* 2002 ; Plante *et al.* 2006). De fait, les principes et techniques utilisés, afin d'étudier et caractériser la MO des sédiments, sont généralement issus des sciences du sol. Il existe de nombreuses méthodes, synthétisées dans le Tableau 3, qui permettent de caractériser cette matière de façon plus ou moins fine.

Parmi toutes ces méthodes certaines permettent notamment : i) une approche générale, par des méthodes d'analyse qui permettent notamment de quantifier la globalité de la MO en l'oxydant et en déterminant les quantités minéralisées. Par exemple, la perte au feu consiste à mesurer la perte de masse associée à la MO, engendrée par une combustion à 550°C. D'autres analyses, telles que l'analyse élémentaire ou la pyrolyse Rock-Eval offrent une caractérisation plus fine de la MO, qui permet d'appréhender l'origine ou le taux de maturation, issus de la proportion entre certains éléments. ii) Une caractérisation structurale, par le biais d'analyses telles que la RMN ¹³C, ou la spectrométrie FTIR, qui permettent de caractériser la nature chimique de l'échantillon en détaillant la composition et l'agencement des groupements chimiques (Tableau 3). Ce type d'analyses peut également servir à déterminer l'origine de la MO, afin de déterminer le type d'apport et leur évolution au cours du temps. Ces méthodes peuvent également être utilisées pour appréhender la réactivité de la MO via la nature, la proportion, des groupements fonctionnels qui la compose. La pyrolyse GC/MS permet de

fragmenter la MO, d'un échantillon solide, sous l'action de la température, et d'identifier les différents fragments obtenus et renseigner la structure chimique initiale de cette matière. iii) Une estimation de la stabilité de la MO, vis-à-vis des transformations biologiques, peut être appréhendée par des analyses isotopiques, d'incubation ou d'extraction. L'isotopie et les extractions permettent de caractériser le temps de résidence ou les fractions de MO plus ou moins biodégradables. Ainsi il est possible d'estimer de manière indirecte les vitesses de biodégradation de la MO de ces matrices. Les méthodes d'incubation, quant à elles, mesurent directement ces vitesses de biodégradation, qui permet notamment d'estimer la capacité de la MO à être transformée. Le caractère stable de la MO peut être déterminé sur l'échantillon brut ou sur des fractions de MO, extraites du sédiment. L'extraction de la MO permet également de distinguer les extraits, et leur stabilité en fonction de conditions d'extraction. Dans ce contexte, la compréhension de la dynamique de la MO de ces milieux passe par la détermination de « pools actifs et passifs » et de processus physiques et biochimiques qui régissent leur comportement (Rovira *et al.* 2010). La définition des pools de MO en fonction de leur dynamique dépend largement des auteurs et des méthodes d'extraction, de fractionnement ou de caractérisation, employées. Une étude détaillée des modes d'extraction et de fractionnement est ainsi nécessaire afin de mieux appréhender les pools de MO obtenus. Malgré ces divergences de nomenclature, certains pools de MO semblent présenter des dynamiques d'évolution propres (Rovira *et al.* 2010). Ainsi la MO réfractaire (l'humine, le black carbon (BC)) présente une vitesse de minéralisation très faible (1% par an) alors que la fraction labile possède un taux de minéralisation très important (jusqu'à 100% par an) (Jonsson *et al.* 2001 ; Zimmermann *et al.* 2011 ; Kumar et Sharma 2014). En effet, on remarque sur le Tableau 3 que le taux de MO, de fractions représentant des pools de MO équivalents peut subir des fluctuations importantes (allant d'une fraction négligeable à une fraction majeure), s'il est évalué par des méthodes différentes. C'est par exemple le cas de la fraction dite labile ou non stable qui peut varier de moins de 1% à 51% de la MO en fonction de la méthode utilisée, ici mesurée par DBO₁₂ ou par hydrolyse acide.

Certaines de ces méthodes (RMN, pyrolyse GC/MS, ou isotopie) peuvent être effectuées directement sur le matériau brut. Cependant, la fraction minérale de ces solides peut interférer avec certaines analyses de la MO. Par exemple, la présence de carbone, d'oxygène inorganique ou l'eau de structure des minéraux peuvent interagir sur l'estimation de la fraction organique et modifier la détermination élémentaire de ces échantillons. Elle crée également un effet d'écran qui vient perturber les méthodes d'analyses (spectrophotométrie IR, UV, spectrofluorimétrie). Dans ce cas, la MO doit être extraite pour être analysée. La MO est donc extraite et fractionnée selon différentes méthodes afin d'obtenir des fractions majoritairement organiques et s'affranchir de l'impact de la matrice.

Tableau 3 : Synthèse des méthodes utilisées pour l'étude de la MO des sols et sédiments.

| Méthode | Principe, procédure, description | Interprétation | Avantages et inconvénients | Références |
|---|---|--|--|---|
| Perte au feu | Oxydation thermique de la MO associée à la quantification de la fraction organique par mesure de l'évolution de la masse. | Mesure la quantité globale de matière organique. | + rapide et simple + peu coûteux - détermination du C par estimation - incertitude due à la perte d'eau structurale et C inorganique | Frangipane <i>et al.</i> 2009 |
| Analyse élémentaire (C, H et N) | Oxydation thermique, des éléments C, H et N de l'échantillon, sous forme gazeuse et analyse des par chromatographie gazeuse. | Détermination de la composition élémentaire en C, H et N sur les phases solides et/ou liquides. Permet d'estimer de la quantité de MO et de renseigner les caractéristiques associées à l'origine et au caractère biodégradable de la MO (diagramme VanKrevelen, ratio C/N, indice d'aromaticité C/H). | + rapide + coût modéré - uniquement quantitatif (pas d'information sur la structure chimique de la MO) - dérive possible avec le C et N inorganique | Meyers 1994 |
| COT-NT | Mesure du carbone organique et de l'azote total (sous forme dissoute et/ou particulaire). | Mesure des concentrations en C et N. Détermination du ratio C/N. | + rapide + coût modéré + méthode de quantification fiable - Uniquement quantitatif | Matilainen <i>et al.</i> 2011 |
| Analyse thermogravimétrie couplée à la calorimétrie différentielle (ATG-ATD) | Etude thermodynamique de l'échantillon et de son comportement, sous atmosphère inerte, par enregistrement des changements de masse de l'échantillon et d'énergie (par rapport à un échantillon de référence inerte), en fonction de la température. | Définition de pools de carbone sur la base de leur stabilité thermique. Évaluation de la stabilité thermique et des changements physiques (lien avec la dynamique réelle du C vérifié). Enregistre les points de déshydratation, de décomposition, et d'oxydation. | + rapide + pas de prétraitement de l'échantillon + analyse peu coûteuse + reproductible - appareillage coûteux - interférences avec la matrice minérale - méthode en développement | DeLapp <i>et al.</i> 2004 Rovira <i>et al.</i> 2008 Frangipane <i>et al.</i> 2009 |
| Pyrolyse Rock-Eval | Pyrolyse en atmosphère inerte et combustion en atmosphère oxygénée avec chauffage progressif pour libérer différentes fractions d'hydrocarbures suivi par l'analyse des effluents gazeux (HC, CO et CO ₂). | Détermination d'indices dérivés des taux de C, H, CO, CO ₂ générés. Peut aider à identifier la source biologique et le niveau de décomposition de la MO. Lien avec la dynamique réelle du C à vérifier. | + rapide + analyse peu coûteuse + permet de décrire le continuum complet de stabilité de la MO + pas de prétraitement de l'échantillon - appareillage coûteux | Luniger et Schwark 2002 Carrie <i>et al.</i> 2012 Delarue <i>et al.</i> 2013 |

(+) avantage

(-) inconvénient

| Méthode | Principe, procédure, description | Interprétation | Avantages et inconvénients | Références |
|--|---|---|--|---|
| Pyrolyse couplée à la chromatographie gazeuse et la spectrométrie de masse (Pyrolyse GC/MS) | Utilise la chaleur, sous atmosphère inerte, pour casser les macromolécules en molécules plus petites. Les composés produits sont ensuite analysés par GC/MS pour séparer, identifier et quantifier les mélanges complexes. | Détermination de la nature chimique. Détermination de l'origine de la MO analysée, i.e. la nature chimique des composés initiaux qui ont été transformés. Définition de pools de MO sur la base de leur stabilité chimique. | + pas de prétraitement de l'échantillon + caractérisation fine de la MO + nécessite peu d'échantillon (quelques mg) + donne des informations quantitatives et qualitatives - Interprétation des chromatogrammes | Schellekens <i>et al.</i> 2009 Carr <i>et al.</i> 2010 |
| Chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse (HPLC-MS) | Un solvant sous pression contenant l'échantillon est injecté dans une colonne remplie d'une phase solide. Les composants sont séparés en fonction de leur interaction avec cette phase, puis sont identifiés par spectrométrie de masse. | Identification structurale des composés. | + permet de déterminer une palette étendue de composés + temps d'analyse modéré - interprétation difficile et longue | Hopsmans <i>et al.</i> 2004 Lepane <i>et al.</i> 2010 |
| Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (IRTF) | Analyse basée sur l'absorbance des rayonnements infra-rouges (400 - 4000 cm ⁻¹) d'un échantillon. Cette absorbance est générée par des mises en mouvement (vibration, déformation élongations) spécifiques de certains groupements fonctionnels à une longueur d'onde donnée. | Caractérisation structurale globale de la MO : identification de groupements fonctionnels spécifiques et éventuellement de leur distribution. Déduction de la stabilité chimique de la MO (aromaticité, réticulation, hydrophobicité) en fonction de certaines propriétés de la MO. | + analyse rapide et peu coûteuse + permet l'analyse qualitative de la MO + possibilité d'analyser le minéral (proche IR) - perturbation de la matrice minérale - semi quantitatif, quantification difficile | Cocozza <i>et al.</i> 2003 Artz <i>et al.</i> 2008 |
| Résonance magnétique nucléaire du carbone (RMN ¹³C) | Analyse basée sur les propriétés magnétiques du ¹³ C à partir d'un échantillon soumis à un champ électrique, en mesurant le décalage de la fréquence de résonance des atomes. | Caractérisation structurale fine de la MO. Permet de déterminer et d'appréhender la stabilité chimique à partir d'indices sur la nature structurale de la MO (aromaticité). | + analyse rapide + non destructif + information à haute résolution + analyse directe sans préparation + détermination de la structure chimique de la MO - appareillage extrêmement coûteux - semi quantitatif et quantification difficile - difficulté d'interprétation des spectres - interférence de la matrice minérale sur les résultats | Kelleher <i>et al.</i> 2006 Dickens <i>et al.</i> 2011 Mao <i>et al.</i> 2011 |
| Spectroscopie par absorption de rayons X (NEXAFS) | Etude de l'absorption d'un matériau au voisinage proche de son front d'absorption dans la région des rayons X | Caractérisation structurale fine de la MO ou de fractions de MO Evaluation de la stabilité de la MO sur la base de pools de structure chimique différente | + rapide et non destructif + information à haute résolution + permet d'établir des cartographies de la distribution du carbone - accès à l'appareillage restreint | Lehmann et Solomon 2010 |

(+) avantage

(-) inconvénient

| Méthode | Principe, procédure, description | Interprétation | Avantages et inconvénients | Références |
|---|---|---|--|--|
| Fractionnement granulométrique et/ou densimétrique | Désagrégation de la matrice en milieu aqueux et étude de la MO associée aux différentes classes granulométriques et/ou densimétriques. | isolement et différenciation de pools fonctionnels de MO associés à différentes classes granulométriques et/ou densimétriques. Dynamique supposée sur l'hypothèse d'une relation entre granulométrie et stabilité de la MO | + peu coûteux + séparation de pools de MO de façon non destructive + méthode standardisée (granulométrie) + protection par macro-agrégation peut être considérée - protocole long | Lopez-Sangil et Rovira 2013 |
| Fractionnement chimique de la MO | Extraction de pools de MO à l'aide de différents solvants. Le fractionnement de la MO se base sur les propriétés de chacun des solvants à extraire la MO. | isolement et différenciation de pools de MO. | + méthode généralement non destructive - protocole long | Gregorich <i>et al.</i> 2003 Rovira <i>et al.</i> 2010 Lopez-Sangil et Rovira 2013 |
| Isotopie (C, N) | Datation par la mesure du rapport isotopique et l'étude des profils isotopiques tel que le $^{13/14}\text{C}$ L'échantillon est d'abord purifié de sorte à concentrer les espèces C ou N, puis analysé. | Mesure du temps de résidence de la MO, basé sur l'évolution du rapport isotopique des différent composant au cours du temps. Doit être combiné avec d'autres analyses pour éviter les erreurs d'interprétation. Peut déterminer l'origine de la MO (marine/terrestre), par des différences de composition isotopique du C (différentes voies de photosynthèse). | + temps de résidence exact de la MO + non destructif - appareillage extrêmement coûteux - interprétation potentiellement compliquée | Meyers 1994 Kalbitz et Geyer 2002 Higuera <i>et al.</i> 2014 |
| Etude de décomposition de la MO par incubation | Etude ex situ de décomposition de la MO en incubant l'échantillon et en déterminant l'activité métabolique des microorganismes (notamment via la consommation de O_2 ; la production de CO_2 ou la production de CH_4). | Détermination du carbone biodégradable, et de la stabilité de la MO. Détermination des cinétiques de dégradation (minéralisation potentielle et/ou réelle de la MO). | + mesure directe de la capacité de minéralisation des microorganismes + stabilité réelle de la MO + estimation quantitative du C biodégradable - protocole long - difficulté de mise en œuvre - nécessité de méthodes complémentaires pour déterminer le type de MO consommée | Servais <i>et al.</i> 1989 Marschner & Kalbitz 2003 Fellman <i>et al.</i> 2009 |

(+) avantage

(-) inconvénient

I.1.2.6.2. Les méthodes d'extraction de la matière organique

Il existe différentes méthodes pour séparer les fractions organiques et inorganiques, parmi lesquelles on retrouve les méthodes de fractionnement chimiques et physiques.

Selon de nombreuses études (Rovira *et al.* 2010 ; Lopez-Sangil et Rovira 2013), le taux de MO est corrélé à la fraction de faible granulométrie et il est possible d'étudier la MO en fonction de son fractionnement. Le fractionnement granulométrique est ainsi fréquemment utilisé comme technique d'extraction de la MO (Kögel-Knabner et Amelung 2014). Cependant, certains auteurs n'associent pas la réactivité et la quantité de MO à la granulométrie (Mikutta *et al.* 2006). Parmi les extractions physiques, la densimétrie, utilise des liqueurs denses qui séparent par flottaison la MO particulaire alors que la fraction minérale sédimente.

L'emploi de techniques d'extraction chimiques de la MO, permet de séparer la fraction organique selon les propriétés des extractants, qui modifient soit la solubilité de la MO soit les interactions avec la matrice sédimentaire (polarité, taille, charge ionique, groupements hydrolysable...). Ces méthodes sont utilisées pour étudier la MO du sol depuis plus de 150 ans, les travaux de Martin (1829), décrivent l'utilisation d'une solution aqueuse alcaline pour étudier la MO du sol (Feller 1998), et sont toujours utilisées de nos jours (Mikutta *et al.* 2006 ; Baglierie *et al.* 2007). Ces techniques, consistent à dissoudre la MO dans des phases d'extraction par mise en contact avec le sédiment et la matière extraite est isolée de la matrice par centrifugation ou filtration. Ces méthodes peuvent également s'appliquer sur des échantillons de granulométrie « moyenne » (jusqu'à 2 mm) (Mikutta *et al.* 2006 ; Belzile *et al.* 1997) et permettent de conserver une distribution granulométrique plus proche de l'état initial que les méthodes d'extraction physique (Rovira *et al.* 2010). Toutefois ces étapes d'extraction, ne permettent pas de déterminer clairement, les propriétés chimiques mises en jeu au cours de l'extraction, ni même la nature de la matière extraite.

I.1.2.6.3. Fractionnement de la matière organique

I.1.2.6.3.1. Extraction de la phase labile

A partir des années 90, des études (Gregorich *et al.* 2003) montrant l'intérêt majeur de la fraction dite labile, bien que quantitativement minoritaire < 3% (Wardle 1992 ; Gregorich *et al.* 2003), ont donné lieu à l'utilisation de méthodes d'extraction plus douces permettant d'extraire la MO facilement échangeable (ou labile). Cette fraction labile est définie de façon opérationnelle comme facilement accessible et métabolisable pour les micro-organismes. Parmi ces méthodes, on retrouve notamment i) les extractions à l'eau froide ou chaude (Gregorich *et al.* 2003 ; Akkanen *et al.* 2005), et ii) la lixivation (Jones et Willet 2006). Ce type d'extraction reposent en général sur des propriétés de solubilité (i) et des mécanismes d'échange d'ion (ii). Toutefois, le taux de MO extraite peut être extrêmement variable selon la technique employée (allant de quelques pourcents à 50% pour un même échantillon)

I.1.2.6.3.2. Fractionnement par la polarité

Ce type d'extraction, basé sur les propriétés de dissolution de la MO en fonction du pH, est couramment utilisé pour l'étude des matrices organo-minérales (Stevenson 1994 ; Schnitzer et Skinner 1967 ; Schnitzer 1983). Le principe consiste à réaliser une extraction alcaline de la MO, puis le pH de l'extrait est acidifié. La fraction insolubilisée par la diminution du pH sera dite humique, celle toujours soluble sera dite fulvique. La fraction insolubilisée, restée dans l'échantillon est appelée humine (Schnitzer 1983). Ces méthodes permettent d'extraire une

fraction variable mais généralement non négligeable de la MO (en moyenne aux alentours de 50% et variant de 10 à 100%) (Tableau 4).

I.1.2.6.3.3. Fractionnement par classe de familles biochimiques

La MO est extraite des matrices organiques en fonction de son affinité pour différents solvants organiques. Certaines familles biochimiques (lipides, glucose) sont majoritairement extraites au cours de certaines étapes. Par exemple l'extraction Van Soest a été initialement mise au point dans le but de déterminer le potentiel nutritif des fourrages en déterminant les quantités de différents composés (labile, cellulose, hémicellulose, lignine). Cette méthode utilise des étapes d'hydrolyses successives de plus en plus fortes (avec des groupements fonctionnels spécifiques). Chaque étape de lavage hydrolyse un type de composé spécifique, qui est extrait de la matrice. La masse de chaque famille biochimique est déterminée en suivant l'évolution de la masse de l'échantillon. La fraction résiduelle est déterminée par perte au feu.

I.1.2.6.3.4. Fractionnement par la taille

De nombreuses études s'intéressent à la répartition de la MO selon la taille des particules, qui composent la matrice (granulométrie). La fraction fine du sédiment est la plus regardée, car elle est riche en MO liée à la matrice sédimentaire. D'autres études appuient le fait que la réactivité et la quantité de MO n'étaient pas uniquement régies par la granulométrie, ce qui ne permet pas de renseigner sur les interactions entre la MO et la matrice sédimentaire avec ces méthodes (Mikutta *et al.* 2006). Ce critère de taille, peut également être appliqué à la MO, avec son analyse par chromatographie d'exclusion stérique, qui va fractionner la MO en fonction de sa taille. (Davis et Gloor 1981 ; Chin et Gschwend 1991 ; Cao *et al.* 2017). Ces études associent l'évolution de la MO à la formation de macromolécules, ou à la formation de fragments de molécules issus d'un découpage des molécules. Cette méthode est donc utilisée pour observer les voies d'évolution et de transformation de la MO.

I.1.2.6.3.5. Fractionnement avancé

Une autre méthode couramment utilisée (Belzile *et al.* 1997 ; Lopez-Sangil et Rovira 2013) consiste à réaliser une extraction séquentielle de la MO. Ce type de protocole a pour but d'identifier des pools de MO, selon des critères particuliers, pour déterminer leur proportion et les analyser. Ces méthodes consistent à réaliser des traitements en cascade (successifs) sur un même échantillon. Ces extractions séquentielles, à l'origine utilisées pour étudier les fractions minérales des sols et des sédiments, ont été adaptées à l'étude de la MO de ces matrices. A partir des années 2000, différentes études utilisent des protocoles d'extraction séquentielle, pour identifier les pools de MO en fonction de leur caractère biodégradable (Schmidt 2000 ; Mikutta *et al.* 2006 ; Lopez-Sangil et Rovira 2013). Ces critères de différenciation changent en fonction des caractéristiques qui sont considérées comme à l'origine de la biodégradabilité de la MO. Lopez-Sangil et Rovira (2013) ont voulu mettre en parallèle le caractère biodégradable de la MO avec sa force d'attachement avec la matrice organo-minérale. Pour cela, ils ont mis au point un protocole d'extraction séquentielle permettant d'extraire la MO de plus en plus liée à la matrice.

Tableau 4 : Comparaison de différentes méthodes d'extraction de la MO (rendement d'extraction et distribution en carbone) (d'après McLauchlan et Hobbie 2004 ; Lopez-Sangil et Rovira 2013 ; Favilli *et al.* 2008 ; Akkanen *et al.* 2005 ; Al-Mutlaq *et al.* 2008 ; Belzile *et al.* 1997).

| Référence | Matrice | Mode d'isolement | Type de MO | C _{organique} extrait (%) | Ecart type | | |
|------------------------------|---------------------------------------|--|---|------------------------------------|---------------------|-----|----|
| MacLauchlan et Hobbie 2004 | sol de pâture | extractions | < 2 mm | | | | |
| | | densimétrie | labile | 6 | | | |
| | | chloroforme (C microbien) | labile | 2 | | | |
| | | hydrolyse acide | labile | 51 | | | |
| | | incubation sur 365 jours | labile | 4 | | | |
| | | DBO ₁₂ | labile | 0 | | | |
| Lopez-Sangil et Rovira 2013 | sol superficiel (différentes natures) | extraction séquentielle | < 20 µm | 23 | 5 | | |
| | | tamisage à 20 µm + extraction | échangeable | 1 | 0 | | |
| | | K ₂ SO ₄ 0,5 M ; Na ₂ B ₄ O ₅ 0,1 M ; Na ₄ P ₂ O ₅ 0,1 M ; NaOH 0,1 M ; H ₂ SO ₄ | liée | 46 | 6 | | |
| | | + NaOH, Na ₂ S ₂ O ₄ + NaOH 0,1 M ; HF totale + NaOH | | 77 | 7 | | |
| Mikutta <i>et al.</i> 2006 | sol superficiel (forêt et acide) | extraction séquentielle | < 2 mm | | | | |
| | | | non stable | 51 | 16 | | |
| | | | NaOCl ; HF | stable | liée | 37 | 17 |
| | | | recalcitrante | 12 | 5 | | |
| Favilli <i>et al.</i> 2008 | sol de montagne (Alpin) | attaques séquentielles | < 2 mm | | | | |
| | | | non stable | 51 | 20 | | |
| | | | NaOCl ; HF | stable | liée | 36 | 4 |
| | | | | | recalcitrante | 12 | 4 |
| | | H ₂ O ₂ | MO oxydable | 86 | 9 | | |
| Akkanen <i>et al.</i> 2005 | sédiment lacustre | extraction alcaline | total | | | | |
| | | | NaOH | totale | lac Hoytiainen | 100 | |
| | | | | totale | lake Ketelmeer | 9 | |
| | | | | totale | lakeMekrijarvi | 100 | |
| Al-Mutlaq <i>et al.</i> 2008 | sédiment lacustre (lac Kivu) | extraction alcaline | total | | | | |
| | | | KOH | totale | profondeur 0-10 cm | 30 | |
| | | | | totale | profondeur 20-30 cm | 70 | |
| | | | | totale | profondeur 40-47 cm | 36 | |
| Belzile <i>et al.</i> 1997 | sédiment lacustre | extraction séquentielle | < 2 mm | | | | |
| | | | hexane ; chloroforme ; Na ₄ P ₂ O ₅ ; NaOH | apolaire | < 2 | | |
| | | | | acide fulvique | 9 - 13 | | |
| | | | | acide humique | 8 - 26 | | |

I.1.3. Origine de la matière organique sédimentaire

L'origine de la MO des sédiments lacustres peut être autochtone ou allochtone. La première est constituée par des apports (de MO) générés au sein de la retenue, alors que dans le cas des apports allochtones, la MO est produite à l'échelle du BV puis acheminée jusqu'à la retenue.

I.1.3.1. Les apports autochtones

Cette MO est produite au sein du barrage par les macro et micro-organismes vivant dans la retenue et par les produits de décomposition de leurs cadavres. Bien que la détermination de la balance entre apport autochtone et allochtone ne puisse être généralisée et qu'elle soit particulière à chaque site selon la morphologie du lac ou les caractéristiques du BV (Meyers et Ishiwatari 1993), certains auteurs (Bradley 1966 ; Descloux *et al.* 2017) estiment que la MO des sédiments lacustres est quasi exclusivement issue des apports autochtones. Par exemple, dans le cas du lac Michigan, 90% de la MO de la colonne d'eau est d'origine autochtone (Meyers et Ishiwatari 1995). Dans le cas des retenues de zones tempérées, ces apports varient en fonction des saisons.

Les apports de MO autochtone au sein des sédiments aquatiques sont généralement issus du phytoplancton et zooplancton (Burgis *et al.* 1973). Dans le cas des sédiments des retenues d'eau douce, cette MO provient notamment des bactéries, cyanobactéries, macro et micro-algues telles que des charophytes ou des diatomées (*Fragilaria*, *Asterionella*, *Synedra* ou *Tabellaria*) (Post 1977 ; Robarts et Zohary 1987 ; Downing 2001). Contrairement aux organismes terrestres, ces organismes aquatiques ne possèdent pas de squelette lignocellulosique (composé de lignine et hémicellulose), ce qui justifie que le rapport C/N de la MO aquatique soit inférieur à celui de la MO terrestre, et que la MO allochtone soit plus stable que la MO autochtone (Marchand 2003).

Ces apports peuvent être issus de la production dite « nouvelle », qui est effectuée à partir d'éléments minéraux, qui dans le cas des océans, est à l'origine des zones de productivité (upwellings). Ce type de MO est donc imputable à des organismes autotrophes tels que les algues ou les végétaux aquatiques. Ils peuvent également être issus de la production dite « régénérée », c'est-à-dire produite à partir de la consommation de la MO du milieu, qui sera générée par la transformation de la MO apportée par les organismes hétérotrophes, tels que les bactéries ou les vers.

Ces apports de MO autochtone dépendent directement des concentrations en nutriments essentiels à la croissance des organismes (notamment N et P). Ali *et al.* (1988), mettent en évidence, dans le cadre de leurs travaux sur les sédiments du lac Monroe, la corrélation entre la teneur en nutriment de la colonne d'eau et le taux de C organique dans le sédiment. La production de MO dépend également de la puissance lumineuse disponible et de la température du milieu aquatique. Ces deux derniers paramètres sont liés en parti au taux d'ensoleillement et à la turbidité de l'eau (Baudin *et al.* 2017). La concentration en P permet d'ailleurs de différencier le type de lacs et leur production de MO. En effet, les productions de MO au sein des réservoirs, vont dépendre des apports en phosphore. En comparant les productions de MO en fonction des concentrations en phosphore du milieu (Tableau 5), nous pouvons voir qu'une augmentation de la concentration en P de 5 à 60 µg/L va engendrer une augmentation de la production de MO de 5 à plus de 1000 mgC/L/an, démontrant son influence sur la contribution des apports autochtones.

Tableau 5 : Définition des différents types de lacs en fonction des productions primaires moyennes annuelles associées (en gC/m²/an) et de leur concentration en P (d'après Kelts 1988).

| Type de lac | Production de MO (en gC/m ² /an) | Quantités de phosphore (en µg/L) |
|-------------------|--|-------------------------------------|
| ultra oligotrophe | < 100 | < 5 |
| oligotrophe | 100 à 250 | 5 à 10 |
| mésotrophe | 250 à 550 | 10 à 30 |
| eutrophe | 550 à 1000 | 30 à 60 |
| hypereutrophe | > 1000 | > 60 |

De plus, dans le cas des lacs stratifiés, les bactéries se développent sous forme de tapis dans la couche comprise entre l'épilimnion et l'hypolimnion, et peuvent contribuer pour une grande partie à la production autochtone. Cette production peut également être générée dans l'épilimnion, où les paramètres de température et d'ensoleillement sont favorables au développement des organismes vivants (Jonsson *et al.* 2001). En plus de varier en fonction des sites, les quantités et la nature des apports produits vont varier, pour un même site en fonction des saisons et des années (Robarts et Zohary 1987 ; Biber *et al.* 1996 ; Crump *et al.* 2003).

I.1.3.2. Les apports allochtones

Cette MO est produite à l'échelle du BV puis transportée jusqu'à la retenue par transport éolien, ruissellement, et lessivage des sols. Ces apports allochtones constituent des entrants de MO, provenant notamment de la biomasse du BV, avec des origines différentes. Leur origine peut être anthropique, notamment avec la MO rejetée par les stations de traitement des eaux usées, et les rejets organiques industriels et agricoles. La contribution de ce type de MO dans les sédiments n'a pas fait l'objet d'études, cependant ces apports ont un impact important sur les teneurs en nutriments dissous dans l'eau. Une autre partie de ces apports est d'origine naturelle, constitués par la biomasse produite sur le BV. Elle peut être issue d'organismes tels que les végétaux supérieurs, les graminées, les micro-organismes, ou les algues produites dans les cours d'eau.

Au sein de cette MO, on peut également distinguer les apports directs et indirects. Dans le premier cas, les apports sont majoritairement véhiculés par voie aérienne et ruissellement. La matière subie peu ou pas de transformation durant son transport et sa nature chimique est comparable à la nature chimique de l'entité dont elle est issue. Ce type d'apport s'illustre par exemple par les apports de feuilles ou de débris de bois. Les apports indirects sont principalement formés dans les sols et transportés par lessivage (Albergel *et al.* 2004). Ces apports sont issus de la MO naturelle générée dans le BV et transformée au cours de leur transport. Ces composés se caractérisent par un stade de maturation plus élevé que les composés dont ils sont issus (Albergel *et al.* 2004). L'apport de ce type de MO dépend du contexte environnemental et géographique comme l'intensité des crues, la nature des sols, l'utilisation des sols. Le taux de MO est généralement supérieur à celui des sols d'origine (Albergel *et al.* 2004). Ainsi la perte de MO dans les sols cultivés est supérieure à celle des sols forestiers, et le taux de MO transporté lors de crues est d'autant plus élevé que celle-ci est forte.

Les apports allochtones, du fait de leur richesse en composés d'origine lignocellulosique, sont généralement plus persistants (Meyer 1994). Ce type de composé, riche en structures phénoliques, interagit fortement avec l'ensemble de la matrice sédimentaire créant une protection contre les attaques enzymatiques et microbiologiques. Ils peuvent par exemple se complexer avec les métaux, interagir avec les argiles pour former le « complexe argilo humique ».

I.1.4. Contribution et caractéristiques des apports autochtones et allochtones

La contribution des apports autochtones, par rapport aux apports allochtones, dans la MO des sédiments est mal renseignée. Son estimation repose sur des indices tels que le rapport C/N, ou la mesure de bio marqueurs généralement lipidiques. La part de chacun de ces apports varie énormément d'un lac à l'autre (Tableau 6). Dans la littérature, la part de ces apports, dans la constitution de la MO sédimentaire, peut être contradictoire, et être majoritairement autochtone jusqu'à 90% (Andren et Stand 1981 ; Goossens *et al.* 1989), ou à l'inverse, majoritairement allochtone (Bradley 1966 ; Meyers et Ishiwatari 1993). Ces différences mettent en avant l'importance de l'aspect environnemental, des caractéristiques du BV, et de la morphologie du lac, sur la nature des apports de carbone au sein des retenues (Meyers et Ishiwatari 1993).

Tableau 6 : Contribution des apports autochtone et allochtone de différents sites, exprimée en % (d'après Andren et Stand 1981 ; Dubois *et al.* 2012 ; Jonsson *et al.* 2001).

| Site d'étude | Contribution des apports autochtones (%) | Contribution des apports allochtones (%) | Référence |
|-----------------|--|--|----------------------------|
| Lac Michigan | 90 | 10 | Andren et Stand 1981 |
| Baie d'Arcachon | 56 | 44 | Dubois <i>et al.</i> 2012 |
| Lac Ötrasket | 1 | 99 | Jonsson <i>et al.</i> 2001 |

La MO d'origine algale subit une forte dégradation au cours de sa chute vers le fond de la retenue. Ainsi, certaines études estiment qu'une fraction très faible de cette MO atteint dans le sédiment, seulement 6% pour le sédiment du lac Michigan, et seulement 1% pour le sédiment marin à une profondeur de 5000m (Müller et Suess 1979, Meyers *et al.* 1984 ; Meyers et Ishiwatari 1993). De même, les travaux de Durand *et al.* (1980) et de Huc *et al.* (1988), ont montré que les apports continentaux compris entre 50 à 1100 gC/m²/an sont prédominants par rapports à la production marine primaire (1 à 500 gC/m²/an). Pourtant, une autre étude (Torres *et al.* 2011) démontre que la quantité de MO algale sédimentée est d'autant plus élevée que la profondeur d'eau augmente, du fait d'un apport plus important de MO par la colonne d'eau. Toutefois cette comparaison n'a pas été faite pour les lacs, qui présentent de grandes différences d'un site à l'autre. Les productions de MO dans les retenues varient également au cours des saisons, de 4 à 21 mgC/L, avec une concentration maximale durant la période estivale, due à une augmentation de la production autochtone planctonique (VonWachenfeldt et Tranvik 2008 ; Harrault 2012).

Sous-partie I.2

Les voies de transformation de la matière organique

I.2. Les voies de transformation de la matière organique des sédiments

I.2.1. Généralités

La MO accumulée au sein des sédiments subit des transformations au cours du temps notamment régies par l'activité des microorganismes. Souvent négligée, la transformation de la MO par les macro-organismes, intervient à travers les phénomènes de bioturbation. Ce processus augmente d'un facteur 1,6 à 4 les flux d'oxygène vers le sédiment, casse la matière macroscopique venant de la colonne d'eau en matière microscopique et entraîne la MO en profondeur (jusqu'à 3 cm) dans le sédiment (Svensson et Leonardson 1996 ; Baranov *et al.* 2016 ; Zeng *et al.* 2014).

Une étude réalisée par Jonsson *et al.* (2001) a permis de déterminer que la minéralisation de la MO, au sein de la colonne d'eau et du sédiment de surface (jusqu'à 2 cm) du lac Orträsket au nord de la Suède, était imputable aux bactéries (60%), au zooplancton (30%), ainsi qu'aux réactions de photo-oxydation (10%), avec une minéralisation globale estimée à 0,3 g_C/m²/jour. Par ailleurs cette étude a montré qu'environ 40% de la minéralisation se passait à la surface du sédiment.

Le sédiment abrite différentes espèces de bactéries, notamment du genre *Proteobactère*, *Acidobactère*, *Planctomycètes*, *Bacteroidetes*, *Firmicutes* ou même *Verrucomicrobia*. Toutefois, les *Proteobactères*, hétérotrophes, sont prédominantes et vont vont minéraliser la MO (Nealson 1997 ; Spring *et al.* 2000 ; Song *et al.* 2012).

I.2.1.1. Développement bactérien et activité microbiologique

I.2.1.1.1. La croissance des micro-organismes et en particulier des bactéries

Les processus microbiens sont primordiaux afin d'appréhender les dynamiques avec le système aquatique (Billen 1982). Les micro-organismes unicellulaires se caractérisent par une croissance par scission binaire. En conditions contrôlées, comme une culture pure, en milieu liquide contenant des substrats dans des concentrations optimales, avec des conditions physico-chimiques favorables, leur croissance est exponentielle. Cette croissance présente une augmentation théorique par deux, du nombre et de la masse des populations, de manière périodique. Leur croissance est définie par le temps de génération G (environ toutes les 13 à 21 minutes à 40°C pour *Escherichia coli*) (Willey *et al.* 2016 ; Meyer *et al.* 2004). Dans de telles conditions, la vitesse de croissance (v) va donc dépendre du nombre de cellules initial, et s'exprime selon l'équation suivante :

$$r_x = \frac{dX}{dT} = X \cdot p$$

Équation 1

X = quantité de biomasse (exprimée en g, ou nombre de cellules selon le cas)

p = vitesse spécifique de croissance (exprimé en h⁻¹), correspondant à l'inverse du temps de génération

T = temps (exprimé en h)

r_x = vitesse de croissance (nombre de divisions/h)

La vitesse de croissance est influencée par les conditions de culture, comme le renouvellement ou les conditions d'aération : aérobie ou anaérobie. L'évolution du taux de croissance des micro-organismes du sédiment est assimilée à celui des milieux fermés. En effet, le sédiment

est constitué par l'accumulation de matière, déposée, recouverte avec le temps, et ce phénomène d'enfouissement limitera les échanges au sein de la matrice.

Un milieu fermé, non renouvelé, sera caractérisé par l'apparition d'un facteur limitant. Les courbes de croissance dans ces conditions sont constituées de différentes phases caractéristiques (Figure 18) (Willey *et al.* 2016 ; Meyer *et al.* 2004). Le développement des bactéries débute par une phase de latence, qui correspond à une phase d'adaptation des organismes, et se traduit par une stagnation du nombre, ou de la masse des cellules. Cette phase est suivie par la phase de croissance exponentielle qui correspond au développement des organismes avec une augmentation de la population, et la consommation maximale du substrat. Elle est caractérisée par un taux de croissance maximal (p_{\max}), qui varie selon les conditions environnementales de culture. Ce taux (p_{\max}) est défini par le coefficient de variation de la pente, de la courbe de croissance durant cette phase, lorsque la vitesse de croissance est exprimée selon l'Équation 2 et représentée selon la fonction $\text{Log}(X) = f(t)$.

$$\ln(X_2) = p \cdot (T_2 - T_1) + \ln(X_1)$$

Équation 2

X = quantité de biomasse (exprimée en g, ou nombre de cellules selon le cas)

p = taux de croissance (exprimé en h^{-1})

T = temps (exprimé en h)

Puis la phase stationnaire débute lors de la survenue d'un facteur limitant, et se caractérise par un nombre de nouvelles cellules égal au nombre de cellules qui meurent. Elle est suivie par la phase de décroissance qui se traduit par une diminution du nombre de cellules par lyse cellulaire. Les débris cellulaires ainsi générés sont eux-mêmes minéralisés par les cellules encore vivantes de la culture.

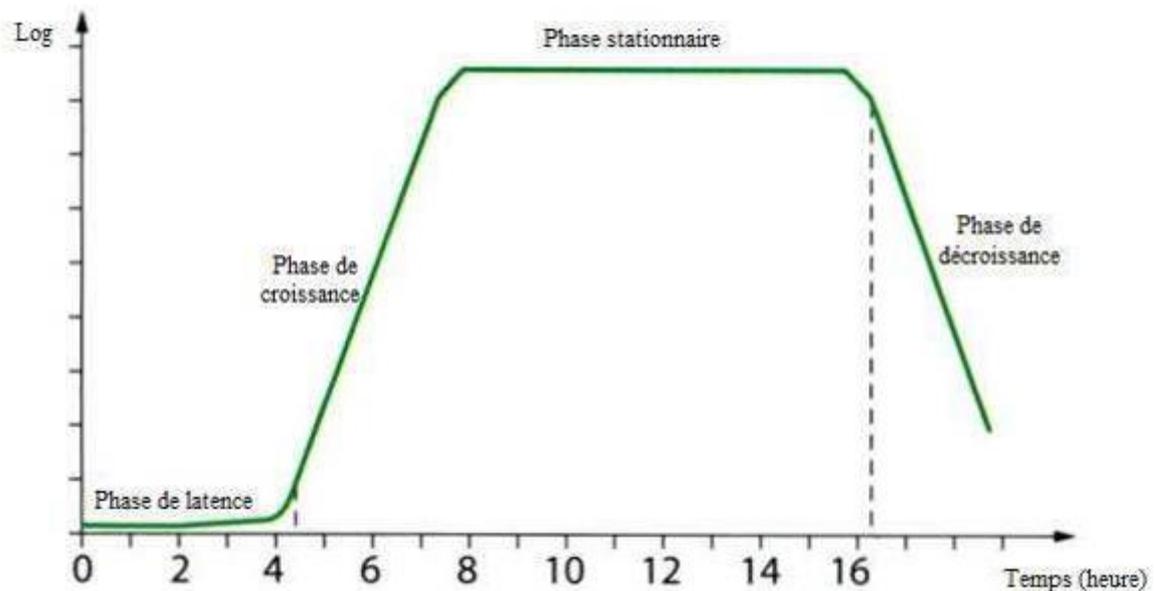


Figure 18 : Evolution du nombre de cellules, en fonction du temps, d'une population microbienne en milieu fermé (échelle logarithmique) (d'après Willey *et al.* 2016).

I.2.1.1.2. Facteurs déterminant le taux de croissance

Le modèle de croissance, décrit précédemment, ne représente pas ce qui se passe dans un milieu naturel où d'autres facteurs, tel que la nature du substrat, ou la concurrence des populations bactériennes, viennent impacter la croissance des microorganismes. En effet, le temps de génération est spécifique à chaque espèce (9 minutes pour *Vibrio parahaemolyticus*, 14 minutes pour *Escherichia coli*, et 69 minutes pour *Lactobacillus acidophilus*) (Meyer *et al.* 2004). De plus, pour une même bactérie, le taux de croissance dépend des paramètres environnementaux. Parmi ces paramètres, nous retrouvons notamment les conditions physico-chimiques et nutritionnelles du milieu (Goldman et Carpenter 1974). Cela signifie que pour des conditions physicochimiques données, une population bactérienne sera présente en majorité par rapport à une autre.

Les principaux paramètres physico-chimiques, qui impactent le taux de croissance, et donc le temps de génération, sont la température, le pH, et le potentiel red-ox (Kelly *et al.* 1984 ; Gale *et al.* 1992 ; Blagodatskaya *et al.* 2016). Ces paramètres sont détaillés ci-après :

Température

L'évolution du taux de croissance en fonction de la température est caractéristique (Willey *et al.* 2016). En dessous d'une certaine température, l'activité microbienne est nulle (état de dormance), mais au-dessus de cette température l'évolution du taux de croissance va suivre la loi d'Arrhenius, jusqu'à atteindre une valeur maximale, au-delà de laquelle les constituants moléculaires des microorganismes (protéines) sont modifiés et deviennent inactifs (Paolozzi *et al.* 2015). Au niveau des sédiments, la température se situe aux alentours de 6°C, les organismes retrouvés sont donc des organismes psychotropes (ou psychrophiles), capables de se multiplier à de faibles températures.

$$V = A \cdot e^{-(Ea/RT)}$$

Équation 3

V = vitesse de croissance

A = constante de collision des molécules

Ea = énergie d'activation

R = constante des gaz parfaits

T = température en °K

pH

Le pH va également modifier la vitesse spécifique de croissance des micro-organismes (Rosso *et al.* 1995). Dans le milieu intracellulaire de nombreuses réactions biochimiques sont catalysées par des enzymes, dont le fonctionnement dépend du pH (état d'ionisation du site catalytique de l'enzyme et/ou du substrat). De plus, les micro-organismes interagissent et échangent avec leur environnement, notamment à travers la paroi cellulaire *via* les pompes ioniques qui impliquent parfois un échange de protons et sont sensibles au pH (Meyer *et al.* 2004).

Le taux de croissance des bactéries va donc évoluer en fonction du pH (Figure 19). Par exemple les bactéries méthanogènes se développent à des pH compris entre 6 et 9, alors que les bactéries fermentaires se développeront pour des pH inférieurs à 6 (Moletta 2015). La plage de pH au sein de laquelle évoluent les bactéries va permettre de distinguer les bactéries acidophiles, neutrophiles et alcalinophiles. Le pH du sédiment est généralement compris entre 5 et 8, et sera propice au développement des organismes neutrophiles.

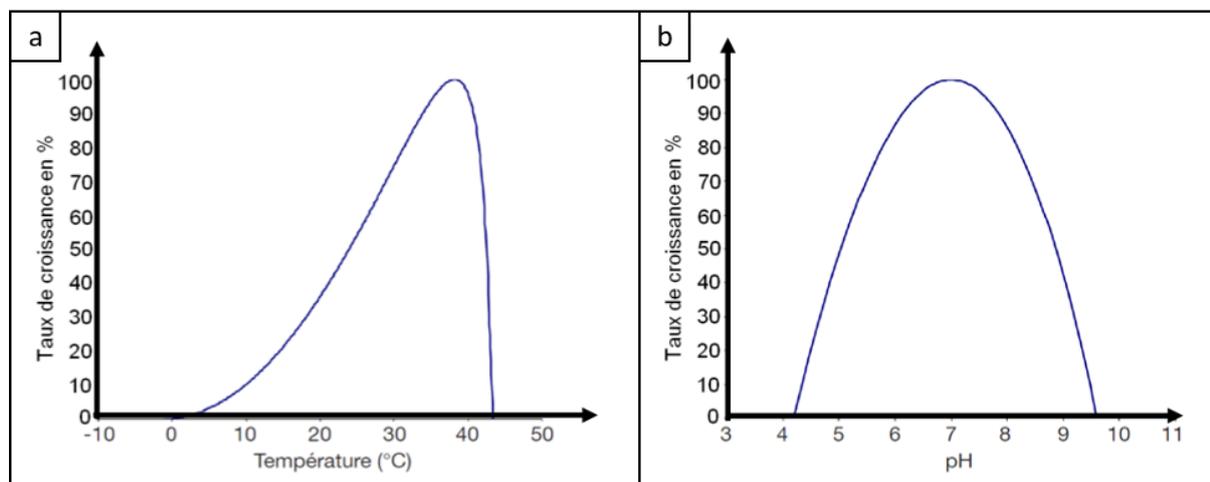


Figure 19 : Modèle de l'évolution du taux de croissance d'une population de micro-organismes en fonction : a) de la température, pour une bactérie mésophile ; b) du pH pour une bactérie neutrophile (d'après Delhalle 2012 ; Willey *et al.* 2016).

Potentiel Red-Ox

Le potentiel red-ox (Eh) est estimé par une valeur globale prenant en compte les taux de formes oxydées et réduites des espèces chimiques. Pour les cultures aérobies, ce dernier est constant (+420mV) et donc son impact sur la croissance n'est pas pris en compte. Dans le cas des métabolismes anaérobies, il est considéré comme un facteur important (Moletta 2015) qui peut influencer la prédominance de certains métabolismes et donc de l'évolution de la MO (Fetzer et Conrad 1993). Le potentiel redox va ainsi déterminer la mise en place de ces métabolismes, la plage théorique des potentiels pour les principaux métabolismes de réduction est indiquée dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Potentiels d'oxydo-réduction théoriques utilisés par les principaux métabolismes microbiens du sédiment profond (d'après Cord-Ruwish *et al.* 1988).

| Réaction | Eh théorique (mV) |
|-------------------|-------------------|
| Dénitrification | 363 |
| Hydrogénotropie | 32 à -279 |
| Sulfato réduction | -217 |
| Méthanisation | -238 |
| Ferro-réduction | -400 |

Nutriments

Les micro-organismes des zones aphotiques, situés dans l'hypolimnion ou le sédiment, sont chimiotrophes, et la majorité sont chimio-organotrophes et hétérotrophes. Les bactéries nitrifiantes qui nécessitent des conditions aérobies sont autotrophes.

Les micro-organismes ont besoin, pour leur croissance, d'éléments majeurs (C, N, O, H, P et S) et d'éléments mineurs (Ca, Fe, K, Cl, ...). Si les apports en éléments mineurs sont suffisants par rapport aux apports en C dans le sol ou les sédiments, certains éléments majeurs (N et P en particulier) peuvent être limitants par rapport aux apports de C. Ainsi dans les procédés de traitement des eaux usées en milieu aérobie, où une communauté de microorganismes psychotrophes intervient dans la dépollution de l'eau usée riche en substrat, on considère le rapport minimum idéal, si C/N/P est représenté par des taux relatifs massique de 100/5/1, respectivement (Delmas 1980). Dès lors, si N est égal à 1, alors cet élément est dit limitant, ce qui signifie que même s'il existe encore du C biodisponible, il ne pourra être utilisé par la bactérie. Dans le sol on estime que les apports en N et P ne sont pas limitant si $C/N < 20$ et $C/P < 300$ (Gale *et al.* 1992 ; Paul et Clark 1996). L'apport non limitant est traduit « par MO instable » dans le sol, dans le sens où, et dans le cas où tous ces nutriments sont biodisponibles pour la bactérie, cette MO sera vite minéralisée et aura donc un taux de minéralisation de 100% environ (Jonsson *et al.* 2001).

Par ailleurs la concentration en substrat va être un élément majeur de la cinétique de développement des micro-organismes. Elle va influencer le flux de nutriments à travers la membrane. Cette évolution suit la loi de Monod (Équation 4). Une concentration faible en substrat aura un impact important sur la vitesse spécifique de croissance p , puis au-delà d'une certaine concentration on atteint p_{max} qui reste constant (Figure 20). On remarque par ailleurs que la constante de saturation (K_s), traduisant l'affinité du micro-organisme pour le substrat, est variable en fonction du type de micro-organisme (exemple pour E.Coli $6,8 \cdot 10^{-2}$ avec le glucose et 20 avec le lactose). Pour les bactéries aérobies, l'évolution de p suit le même modèle en fonction de la concentration en O_2 du milieu, si O_2 est limitant comme dans le cas du sédiment (profondeur supérieure à 5 cm).

$$\mu = \mu_{max} \frac{[S]}{K_s + [S]}$$

Équation 4

p vitesse de croissance spécifique (exprimée en h^{-1})

p_{max} = vitesse de croissance spécifique maximale (exprimée en h^{-1})

$[S]$ = la concentration en substrat limitant (exprimée en g/L)

K_s = la constante de saturation

Ces éléments majeurs sont apportés par des molécules minérales et/ou organiques. Enfin, pour les bactéries hétérotrophes, d'autres apports nutritionnels, tels que les acides aminés essentiels, les vitamines ou certains oligoéléments peuvent également devenir des facteurs limitants s'ils sont apportés en trop faible quantité.

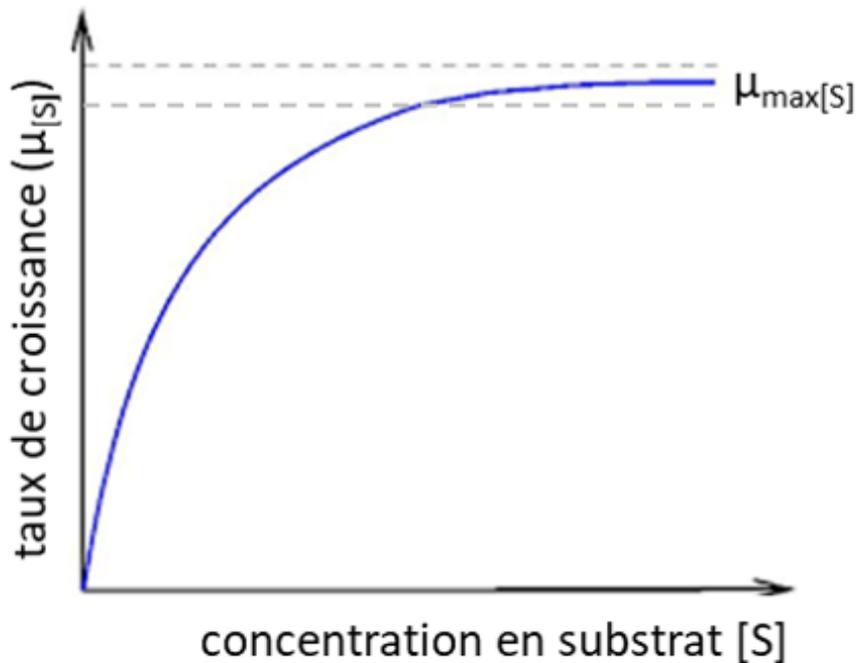


Figure 20 : Evolution du taux de croissance en fonction de la concentration en substrat selon le modèle de Monod (d'après Willey *et al.* 2016).

La préférence de substrat, pour une espèce donnée, dépend du K_s , qui traduit sa capacité à métaboliser le substrat. Dans certains cas, deux substrats présents ne vont pas être utilisés simultanément, mais successivement, c'est le phénomène de diauxie. La Figure 21 montre la métabolisation préférentielle du glucose par rapport à la cellulose. Une fois la concentration en glucose limitante atteinte, nous constatons une adaptation enzymatique nécessaire à la métabolisation des polymères de cellulose (phase de latence). Lors de la seconde phase de croissance, le taux de croissance plus faible s'explique par la nature du substrat qui a un rendement de croissance moins favorable (Pirt 1997). La MO des sédiments est notamment constituée de polymères glucidiques et lignifiés, qui nécessitent des enzymes spécifiques aux différentes liaisons glucidiques pour les premiers, et des enzymes capables de dépolymériser la lignine (tel que la ligninase) pour les seconds (Tuomela *et al.* 2002 ; Duboc *et al.* 2014).

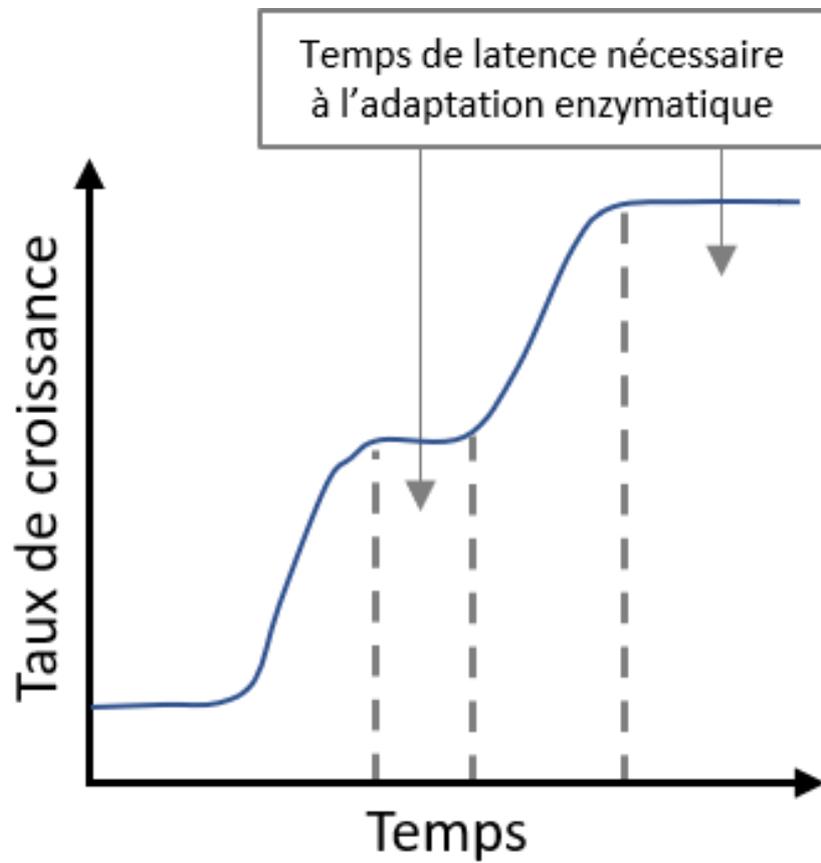


Figure 21 : Evolution du taux de croissance au cours du temps d'une population bactérienne dans un milieu constitué de glucose et cellulose.

Dans le cas des sédiments, la valeur nutritionnelle du substrat (MO) est considérée par de nombreux auteurs (Schnitzer 1991 ; Leinweber et Schulten 2000), comme le principal facteur de stabilisation et suscite donc de nombreuses études de caractérisation structurale de cette matière.

I.2.2. Mécanismes de biotransformation de la matière organique

I.2.2.1. Généralités

La biotransformation de la MO rassemble les processus de minéralisation et de modification tel que les phénomènes de réarrangement moléculaire, polymérisations, découpage, hydrolyse, opérés par les organismes. Adam et Van Eck (1988) ont montré l'intérêt de la biotransformation pour appréhender le devenir de la MO sédimentaire, en observant que 75% de la MO des sédiments de surface étaient décomposée (60% en conditions aérobies et 15% en conditions anaérobies) et que 25% était stockée.

En fonction des conditions physico-chimiques, et du type de microorganismes présents, la minéralisation peut se faire selon une dégradation aérobie ou anaérobie. Le métabolisme aérobie se traduit par la consommation d'oxygène afin de dégrader la matière servant de nutriment, et se caractérise par le rejet de CO₂ et généralement par la consommation de MO plus spécifique que pour la métabolisation par voie anaérobie. Les bactéries anaérobies, quant à elles, possèdent un métabolisme dont la respiration ne fait pas intervenir d'O₂ à l'état libre. Généralement la respiration est faite à partir des nitrates, d'oxydes métalliques et des sulfates. D'autres individus, possèdent un métabolisme méthanogène.

La MO doit être biodisponible pour être métabolisée. Si la MO est stabilisée par complexation ou inaccessible car emprisonnée dans une structure minérale, elle devra dans un premier temps être libérée (Figure 22).

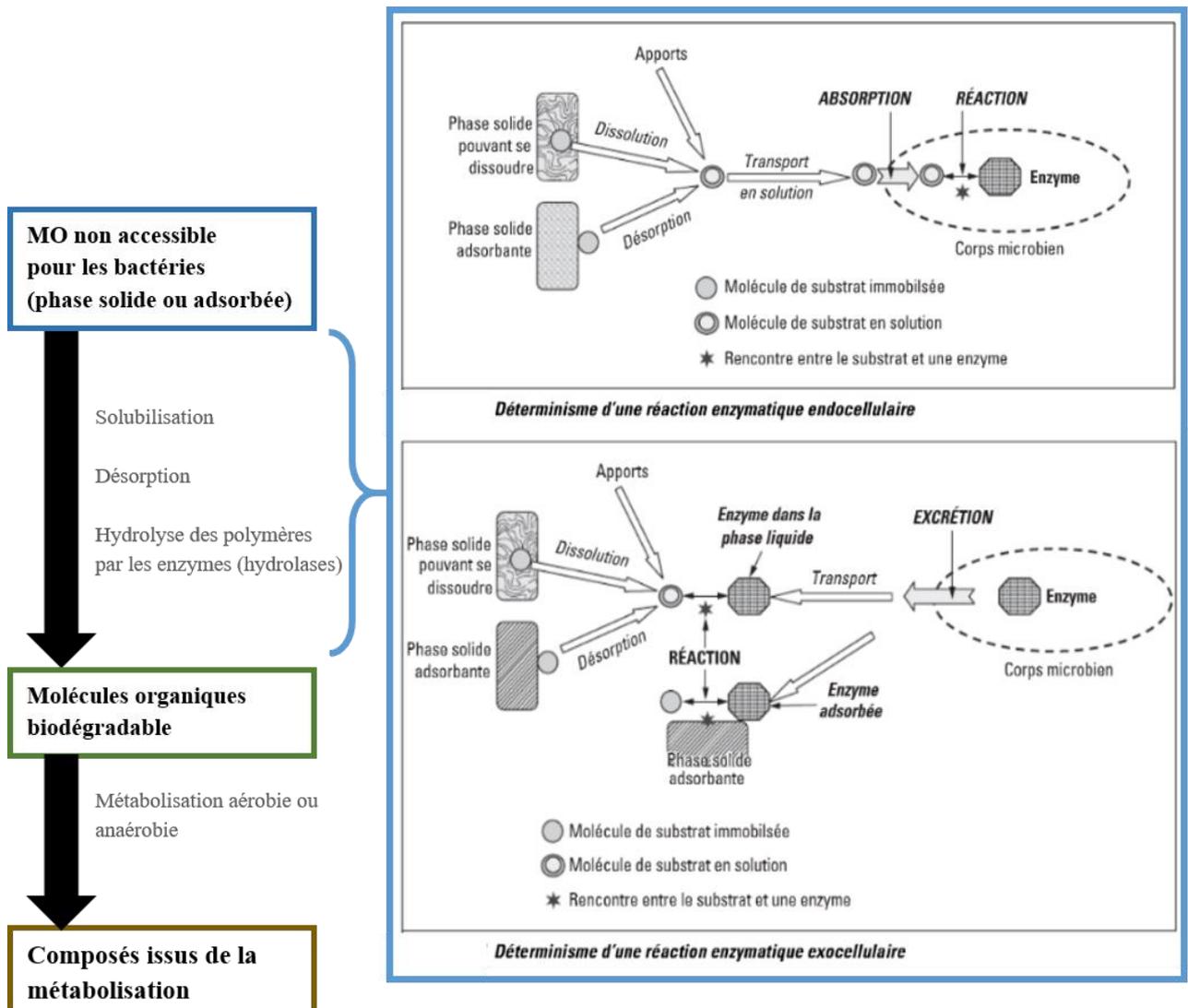


Figure 22 : Schéma représentant les étapes de mise à disposition de la MO par les micro-organismes (d'après Calvet *et al.* 2015).

I.2.2.2. Minéralisation de la matière organique en milieu naturel

La minéralisation est un processus de transformation qui conduit à la formation de CO_2 , CH_4 , et de formes minérales des éléments N, P et S (Kögel-Knabner et Amelung 2014). Cette voie d'évolution va directement conditionner le temps de résidence de la MO dans les matrices organo-minérales. Une majeure partie de la MO est dégradée en quelques mois, cependant une autre partie de la MO peut avoir un temps de résidence allant de la décennie à des plusieurs milliers d'années (Lutzow *et al.* 2006 ; Sollins *et al.* 1996 ; Trumbore et Barbosa 2009).

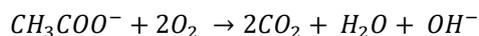
Le taux de minéralisation, et le temps de résidence, vont donc s'avérer être des outils de caractérisation de la MO selon son caractère plus ou moins biodégradable. Cette manière de différencier la MO, va permettre d'établir des pools de MO plus ou moins actifs. Ces pools de MO ne font pas l'objet d'une définition clairement établie. Ils peuvent être déterminés opérationnellement, notamment à l'aide de méthodes d'extraction ou de minéralisation ou par estimation de l'âge de la MO. De plus, il existe différentes terminologies pour classer ces différentes classes de C (Rovira *et al.* 2010 ; Schmidt 2001). Néanmoins de façon générale il est fait état de la MO « labile », la MO métabolisable et la MO stable.

Le processus de minéralisation (primaire ou secondaire) est caractérisé par la transformation des matières organiques complexes en composés inorganiques simples. La minéralisation primaire est réalisée à partir de MO fraîche, non humique. Elle est rapide et permet la libération de substances minérales telles que le dioxyde de carbone, l'azote nitrique, des ions phosphate ou sulfate. La minéralisation secondaire est réalisée à partir de produits plus stables, réfractaires (c'est-à-dire les matières humiques) et de fait cette minéralisation secondaire est plus lente que la minéralisation primaire. La minéralisation de la MO, au sein des sédiments lacustres, est quasi exclusivement effectuée sous l'action des microorganismes, et notamment des bactéries. Ces dernières métabolisent la MO biodisponible, c'est-à-dire la MO soluble dans l'eau interstitielle, libre ou à l'interface solide liquide. La MO peut être dissoute dans l'eau interstitielle du sédiment. Ce groupe de MO, dit labile, représente un substrat rapidement mobilisable par les micro-organismes, d'où l'intérêt porté à cette fraction pour appréhender l'activité microbienne des sédiments et ce, malgré sa faible contribution à la MO totale du sédiment (0,25% de la MO) (Kalbitz *et al.* 2000), et du sol (3 à 8% du C organique) (Collins *et al.* 2000). La MO active représente moins de 3% de la MO pour les sols (Wardle 1992) et se caractérise par un temps de résidence faible. Cette fraction comprend notamment la MO de granulométrie grossière légère (qui correspond à des fragments organiques), la MO facilement extractible (extraction eau/sel), le C microbien, et C soluble considérés comme immédiatement biodégradable. Cette matière, facilement métabolisable peut être corrélée à la demande biologique en oxygène (DBO) (Janzen *et al.* 1992 ; Alvarez *et al.* 1998 ; Bruun *et al.* 2008 ; Rovira *et al.* 2010). Son processus de minéralisation se déroule en deux phases, une première phase d'environ vingt jours avec une cinétique « rapide » et une seconde phase, après vingt jours, avec des cinétiques plus lentes (Kögel-Knabner et Amelung 2014). Malgré sa faible quantité une attention particulière est portée à ce pool qui contribue pour 5% du C organique total mais peut constituer 20% du C minéralisé.

La MO carbonée associée à la fraction fine, a un temps de résidence long dû à une plus grande stabilité, sera dite passive (Christensen 1987, 2001). Il n'existe toutefois pas de tendance claire entre profondeur (et donc temps de résidence) des sédiments, et l'évolution biochimique de la MO (Rovira *et al.* 2010). D'autres études, comme Gregorich *et al.* (1998) n'établissent pas de corrélation entre les quantités de C totales ou la teneur en carbohydrates et la biodégradation de la MO. De plus la résistance hydrolytique et oxydative, de la MO, ne sont pas forcément corrélées avec le temps de résidence (Bruun *et al.* 2008 ; Marschner *et al.* 2008). La relation entre la MO soluble et le caractère minéralisable de celle-ci, souvent mise en avant, serait d'après Aumtong *et al.* (2009) moins évident que suggéré. Ces éléments montrent que le concept de l'évolution de la MO, selon son caractère plus ou moins biodégradable, n'est pas obligatoire et que l'évolution de la MO est soumise à d'autres paramètres.

I.2.2.3. Minéralisation par voie aérobie

En présence d'O₂, la MO carbonée est oxydée par le phénomène de respiration aérobie, qui libère du CO₂ selon la réaction suivante :



Équation 5

La digestion de la MO, contenant d'autres molécules que le C, va libérer de l'ammoniac, du phosphate, et du soufre, dont une partie non utilisée pour les besoins de la cellule, se retrouve dans le milieu extracellulaire respectivement sous forme de nitrite, nitrate, phosphate et sulfate (Figure 23). Les composés minéraux obtenus se retrouvent en solution et peuvent être absorbés par d'autres organismes (chimio ou photosynthétique) et ainsi participer à la biosynthèse de nouvelles molécules organiques.

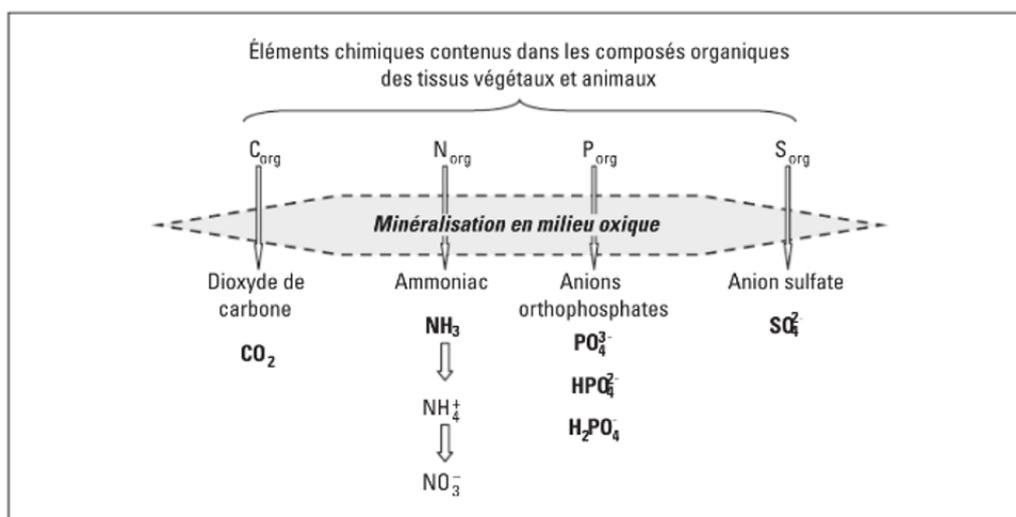


Figure 23 : Composés inorganiques formés en présence d'oxygène à partir d'éléments organiques (Calvet *et al.* 2015).

I.2.2.4. Minéralisation par voie anaérobie

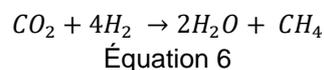
Il existe différents processus d'évolution de la MO par voie anaérobie. La prépondérance de chacun de ces processus dépendra du type de micro-organisme présents dans le sédiment et des conditions physicochimiques de l'environnement. En effet, suite à la consommation de l'O₂ dans des processus aérobie, différentes voies anaérobies vont se mettre en place. Dans un premier temps, les microorganismes mixtes, privées d'O₂ vont établir une respiration à partir des nitrates, des oxydes métalliques puis des sulfates, jusqu'à l'obtention de conditions anoxiques. Une fois le sédiment placé en conditions anaérobie, la MO est dégradée par les actions couplées de divers types de bactéries : i) Les bactéries fermentaires métabolisent la MO en conditions acide et libèrent des acides organiques, des alcools et du CO₂. Les acides organiques sont ensuite métabolisés par des bactéries acétogènes, et forment des sous-produits qui serviront de substrat pour les bactéries méthanogènes. ii) Les bactéries sulfato-réductrices. Celles-ci libèrent du CO₂ et du H₂S. iii) Les organismes méthanogènes et principalement les archaebactéries. Elles métabolisent à pH neutre, la MO en CH₄ (Dar *et al.*

2008 ; Moletta 2015). Elles sont le groupe le plus étudié dans la littérature et les principaux métabolismes impliqués dans la transformation de la MO par méthanogénèse sont connus.

La méthanogénèse consiste en la minéralisation de la MO en CH₄. Ce processus de transformation est réalisé en plusieurs étapes par les micro-organismes anaérobies. Ce phénomène est généralement divisé en quatre étapes principales Figure 24 (Gale *et al.* 1992).

Lors de la première étape, la MO est dépolymérisée par hydrolyse. Cette étape va transformer la MO initiale complexe en fragments simples de MO (monomères). Ces monomères vont ensuite subir une étape d'acidogénèse, opérée par les bactéries fermentaires, qui mène à la formation d'acides et d'alcools. Suite à quoi, intervient l'acétogénèse où les composés issus de l'acidogénèse vont être à leur tour transformés selon deux voies (Dar *et al.* 2008) : la voie hétérofermentaire et la voie homoacétogène. La quatrième et dernière étape, consiste en la métabolisation des produits de chacune de ces précédentes voies par les bactéries méthanogènes selon deux mécanismes :

i) la réduction du CO₂ en CH₄ par les bactéries méthanogènes hydrogénotrophes selon la réaction suivante (Équation 6) :



ii) la décarboxylation de CH₃COO⁻ en CH₄ par les bactéries méthanogènes acétoclastes selon la réaction suivante (Équation 7) :

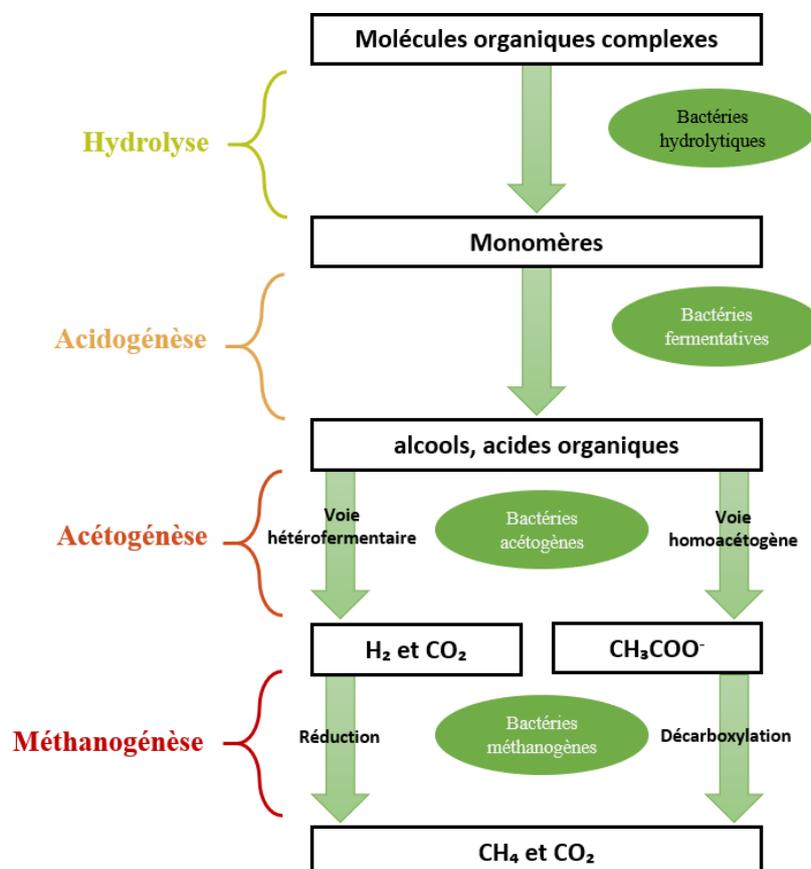
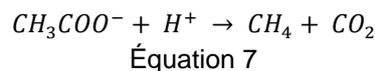


Figure 24 : Schéma récapitulatif des différentes étapes de la digestion anaérobie.

Lorsque les sulfates sont non limitants et en conditions acides, les bactéries acétogènes et méthanogènes se retrouvent en compétition avec les bactéries sulfato-réductrices qui peuvent provoquer une inhibition des étapes d'acétogénèse (obligatoire pour la méthanogénèse) et méthanogénèse. La présence de ces bactéries va créer un processus de compétition vis-à-vis de la consommation de l'hydrogène et de l'acétate (Myuzer et Stams 2008), qui seront préférentiellement consommés par ces dernières, pour produire du CO₂ et des sulfures qui seront notamment rejetés sous forme de H₂S. En condition d'anaérobiose et pour des conditions de potentiel d'oxydoréduction (Eh) plus élevées que celle des conditions de fermentation ou méthanisation (Figure 25), des réactions de dénitrification et de réduction du fer (Fe^{III}) sont aussi présentes, libérant respectivement du diazote et du Fe^{II}. Lors de la réduction du fer par les microorganismes, la phase minérale contenant le Fe^{III} est ainsi éliminée ce qui libère la MO qui était attachée à celle-ci.

La nitrification consiste à la transformation, en conditions aérobies, d'ion ammonium (NH₄⁺) en nitrate (NO₃⁻), selon la réaction suivante (Équation 8) :



Équation 8

Ce processus se déroule en deux étapes :

La nitrosation, qui mène à la formation de nitrites selon la réaction (Équation 9) :



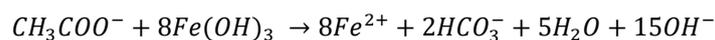
Équation 9

La nitrification, qui mène à la formation des nitrates selon la réaction (Équation 10) :

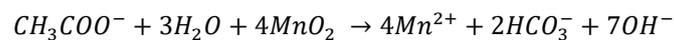


Équation 10

Dans la zone aérobie du sédiment on retrouve également des réactions de réduction du manganèse et du fer selon les réactions suivantes (Équation 11 et Équation 12) :



Équation 11



Équation 12

Ces différentes réactions en conditions anaérobies mènent à la minéralisation des composés organiques en éléments minéraux indiqués sur la figure ci-après :

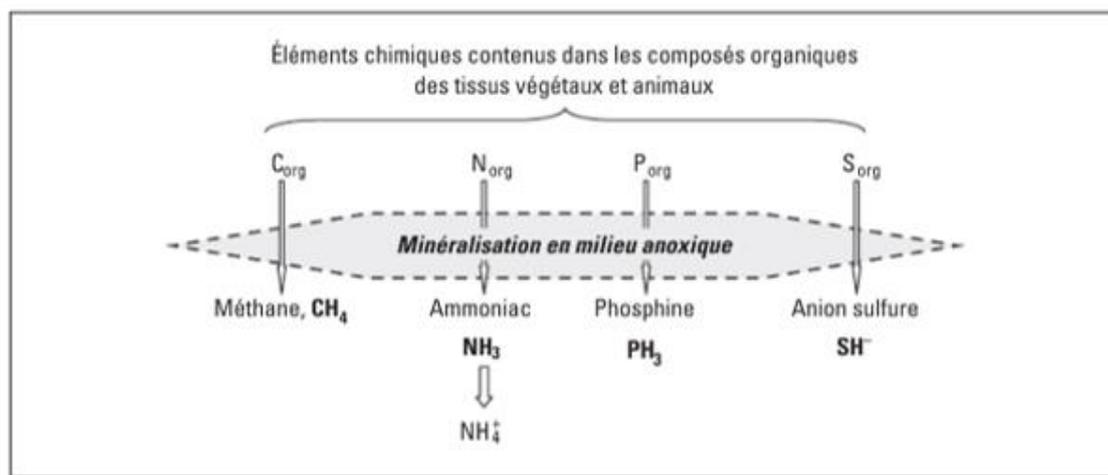


Figure 25 : Composés organiques formés en absence d'oxygène à partir d'éléments organiques (Calvet *et al.* 2015).

I.2.3. Concept d'humification et de potentiel thermodynamique de la matière organique

Jusqu'aux années 1990, la nature chimique intrinsèque de la MO a été considérée comme le facteur majeur, voire quasi exclusif, de la dynamique de la MO des sols et sédiments. Cette conception de l'évolution de la MO consistait notamment à considérer un entrant de MO fraîche (litière), qui sous l'influence de transformations majoritairement microbiologiques, évoluait dans le temps. Ces transformations conduisent d'une part, à la minéralisation de la MO (minéralisation primaire) et d'autre part, à des modifications de la nature chimique de la MO, qui va au cours de son évolution, être différente de sa structure initiale et posséder des propriétés physico-chimiques différentes. Ce second processus de transformation, constitue les phénomènes d'humification. Les différentes voies d'humification constituent le facteur majeur de stabilisation de la MO. En effet au fur et à mesure de l'humification, la MO est de plus en plus réfractaire et donc plus difficilement attaquant par les bactéries. Ces substances humiques (SH) vont elles-mêmes subir des transformations, elles pourront évoluer en « black carbon » ou bien être minéralisées (minéralisation secondaire).

Le processus d'humification est principalement induit par l'évolution de la structure chimique de la MO, lors de sa transformation, notamment par des phénomènes de polymérisation et réarrangement de la MO, en macromolécules, avec un taux de cyclisation élevé. La formation des substances humiques a été associée à la transformation de la lignine, du fait d'un apport en polyphénols et en quinone nécessaires à leur synthèse (Calvet *et al.* 2015). La publication de travaux mettant en lumière la formation de substances humiques sans apport de lignine (Stevenson et Goh 1971) a mis en évidence l'existence d'autres voies de synthèse de SH. Dans le cadre de cette étude, l'isolation de substances humiques issue de MO d'origine algale (dépourvue de lignine), polymérisée en acide fulvique, puis transformée en acide humique, par perte des groupements -COOH et complexation des groupements -CO et -OH, a déterminé permis de déterminer d'autres voies de synthèses des SH. Toutefois, ces phénomènes et les mécanismes associés sont encore mal connus (Schmidt *et al.* 2011).

Les processus d'humification dépendent de la nature initiale de la MO et des conditions physico-chimiques du milieu (Waksman et Reuszer 1932 ; Stevenson 1994 ; Roudaut *et al.* 2011 ; Calvet *et al.* 2015). La littérature considère chacun de ces processus dans la formation globale des SH. Par exemple, certaines études (Scheffer et Ulrich 1960 ; Dubach et Mehta 1964 ; Stevenson 1994) montrent que la synthèse des substances humiques s'effectue en 2 étapes, en faisant intervenir la décomposition des composés d'origine végétale (dont la lignine) ainsi que la polymérisation de sous-produits du métabolisme microbien pour donner des molécules de haut poids moléculaire. La synthèse de ces composés humiques peut également faire intervenir les micro-organismes, de la MO de nature réfractaires comme la lignine (qui peut avoir un rôle structurant des SH) et des composés azotés au cours de leur formation (Calvet 2003) comme nous l'avons montré précédemment (Figure 26). Plusieurs voies de formations (Figure 26), en fonction des conditions du milieu, ont été proposées, donnant lieu à des composés humifiés de propriétés différentes (Calvet 2003). Ainsi, certains auteurs font état de l'humus formé sous conditions aérobies et de l'humus formé sous conditions anaérobies. Dans les deux cas, ce processus consiste notamment en une polycondensation de la MO initiale (Stevenson 1994 ; Calvet 2003).

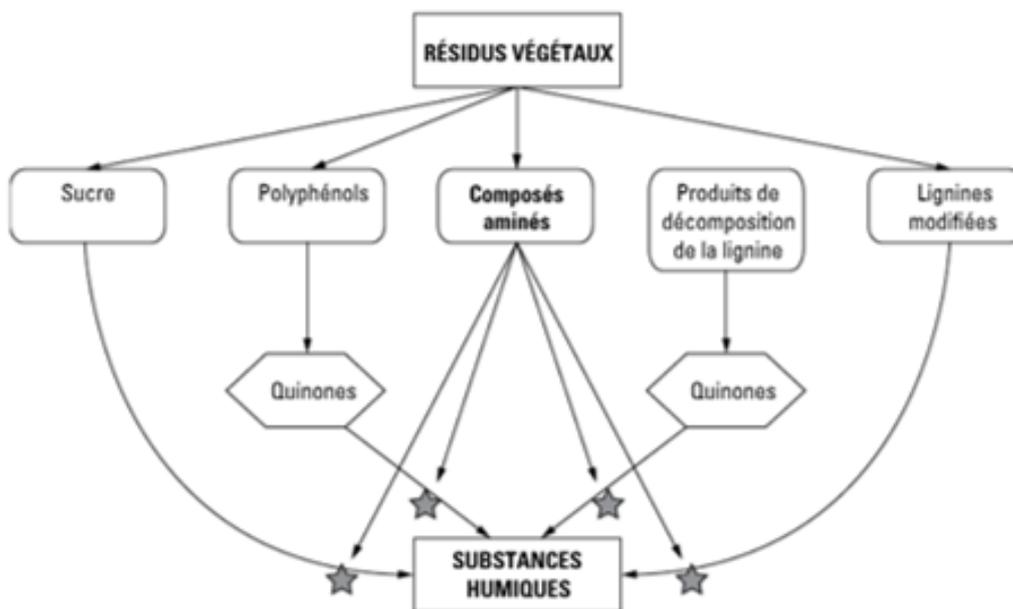


Figure 26 : Schéma des voies d'humification à partir de résidus végétaux (Calvet 2003).

La dynamique des sols et de l'évolution de sa MO est documentée en particulier d'un point de vue géologique et agronomique (Saenger 2013 ; Calvet *et al.* 2015). Pendant de nombreuses années, la nature chimique intrinsèque de la MO considérée comme le facteur majeur de son évolution, a amené à classer la MO selon son caractère réfractaire, en s'appuyant sur des extractions, définie d'après différentes familles : les acides humiques, les acides fulviques et l'humine.

I.2.4. L'impact de la fraction minérale sur l'évolution de la matière organique

I.2.4.1. La reconsidération de la stabilité de la matière organique au sein des matrices organo-minérales

A partir des années 2000, des méthodes d'analyses de la MO des sols, telles que la RMN du carbone 13 ou la quantification isotopique du carbone 13 et 14, ont permis de mettre en avant certaines incohérences entre le concept de stabilité de la MO en fonction de sa récalcitrance et l'observation *in situ* des échantillons (Figure 27). En effet ces méthodes, qui permettent d'observer la MO directement au sein de sa matrice, n'ont pas permis d'observer la présence de macromolécules comme définies selon le concept d'humification (Figure 27), laissant supposer une importance plus limitée de ce processus de stabilisation de la MO. Ces nouvelles observations ont amené la proposition de nouvelles voies d'évolution ainsi que de nouveaux processus de stabilisation de la MO. Ainsi, de nouveaux processus et voies d'évolution de la MO au sein des sols et sédiments ont été proposés en relation avec le « soil continuum model » décrivant la nature et l'évolution de la MO (Schmidt *et al.* 2011 ; Lehmann et Kleber 2015

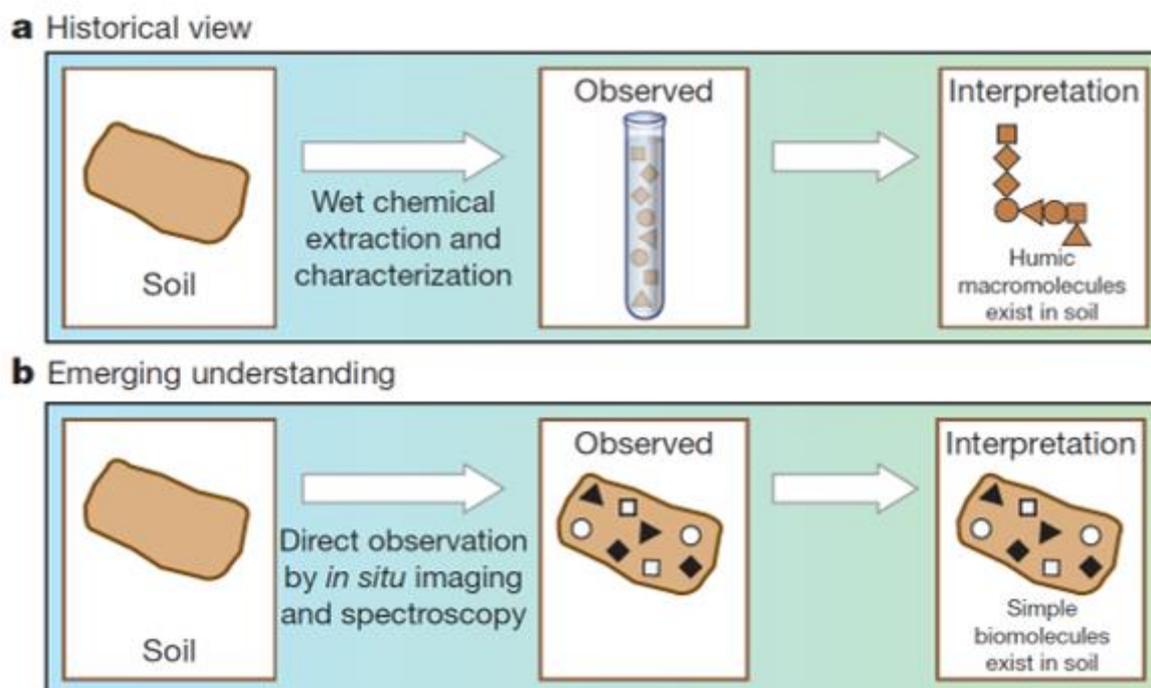


Figure 27 : Représentation de l'intérêt de l'évolution des méthodes d'analyses de la MO des sols, et de leur impact sur sa représentation (d'après Schmidt *et al.* 2011).

Au même moment, la présence majoritaire d'humus dans le sol (Stevenson 1994 ; Meyers et Ishiwatari 1995) a été rediscutée en montrant des teneurs de cette classe de matière plus faibles que ce qui est généralement admis (Kleber et Johnson 2010 ; Lutzow *et al.* 2006 ; Sutton et Sposito 2005). Cette réévaluation des taux de substances humiques a renforcé la place donnée au rôle des interactions organo-minérales entre la MO et la structure physique de la matrice minérale sur son évolution dans les sols et les sédiments (Schmidt *et al.* 2011).

De plus, des études montrent l'importance limitée de l'humification sur la stabilisation du sol (Marschner *et al.* 2008, Kleber *et al.* 2010), en intégrant le rôle primordial des interactions organo-minérales sur la dynamique de la MO (Figure 28). De même, les travaux de Schmidt (2011) mettent en avant les différences de cinétique d'échange entre différents types de MO selon leurs interactions avec les phases minérales du sol. Cette modélisation de la MO des sols, permet de mettre en évidence le rôle des interactions organo-minérales sur la stabilité des différents types de MO (Trumbore *et al.* 1992, 2009). Ces interactions ont suscité un intérêt croissant au cours des dernières décennies, d'ailleurs ce paramètre est venu modifier la vision classique d'organisation et d'évolution de la MO au sein du sol, en plaçant l'interaction de la MO avec son environnement comme essentielle dans son devenir. Contrairement à la conception classique de l'évolution de la MO, ce modèle place les interactions entre la MO et la matrice du sol comme le facteur principal dirigeant son évolution.

De même de nombreux auteurs, notamment au cours d'études sur la biodégradabilité de la MO, montrent des résultats en contradiction avec le principe de stabilité de la MO en fonction de ses propriétés intrinsèques. Ainsi certaines études mettent en avant la composition riche en phénol de la fraction labile, considérée comme facilement dégradable, et constatent l'indépendance de relation entre la proportion en carbohydrate (facilement métabolisable) et le taux de minéralisation des échantillons (Rovira *et al.* 2010). De même, ils mettent en lumière une dynamique de transformation de la MO récalcitrante de certains sols, supérieure à celle de la MO labile d'autres sols.

L'ensemble de ces réflexions a amené la communauté scientifique à remettre en question la vision de la stabilité de la MO au sein des matrices organo-minérales ainsi que la nature et l'importance des processus et mécanismes associés. L'ensemble des processus concernés sont représentés à la Figure 28.

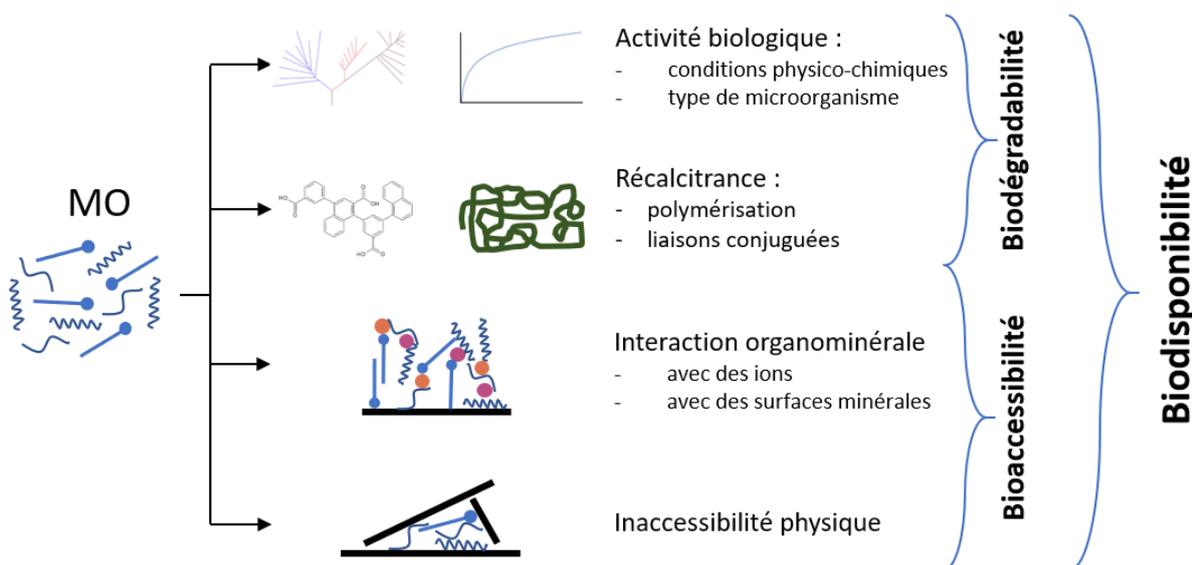


Figure 28 : Schéma représentant les différents processus de stabilisation de la MO (d'après Lefèvre 2015).

I.2.4.2. Stabilité et nature chimique intrinsèque de la matière organique

Les interactions « organo-minérales » peuvent être spécifiques. Ainsi, la nature de la MO comme par exemple son caractère hydrophile, hydrophobe ou amphiphile, peut déterminer son organisation au sein du sol ou du sédiment. De plus certaines structures de molécules, dites récalcitrantes, sont plus difficiles à métaboliser par les micro-organismes. Elles possèdent généralement un taux d'insaturation élevé et leur métabolisation génère une quantité d'énergie limitée. Toutefois, malgré cette considération, certains composés habituellement considérés stables comme la lignine, ou d'autres composés généralement considérés comme rapidement biodégradables tels que les protéines, s'avèrent avoir un temps de résidence plus long (Figure 29). Certaines classes de molécules jouent des rôles prépondérants dans la stabilité de la MO.

La MO des sols, extraite à l'eau, a un C/N de l'ordre de 26 à 55, et la MO du sol extraite chimiquement a un C/N compris entre 7 et 14 (Aufdenkampe *et al.* 2001). De plus, le rapport C/N diminue avec la granulométrie (Hedges et Keil 1995 ; Aufdenkampe *et al.* 2001) et lorsque la densité des particules augmente (Sollins *et al.* 2007). Ce qui montre que la MO du sol complexée aux minéraux est riche en azote. Cette tendance d'enrichissement en N de la MO et de complexation avec la phase minérale peut s'expliquer par des interactions fortes dues à l'adsorption irréversible des protéines à la surface des minéraux (Theng 2012 ; Chevallier *et al.* 2003 ; Wershaw 2004). Ces interactions entre protéines et phases minérales sont renseignées depuis le milieu du 20^{ème} siècle (Ensminger et Gieseking 1942). Elles sont notamment supposées avoir un rôle majeur dans la formation et la structuration des complexes organo-minéraux. De plus des travaux mettent en avant l'adsorption préférentielle des grosses molécules hydrophobes dans les sols (Jardine *et al.* 1989, Guo and Chorover 2003) et dans les sédiments (Zhou *et al.* 1994). De même, plusieurs travaux mettent en avant le rôle structural de la lignine dans l'organisation de la MO au cours de son évolution. Cependant, aucune ne propose de voie d'évolution ou de possibles mécanismes réactionnels. Au même titre, le « black carbon » se définit notamment par un squelette carboné riche en liaisons insaturées. Il a un rôle dans la séquestration du C dans les sols : plus le pourcentage de BC augmente, plus la fixation de C augmente (Kerré 2016). Ces différents exemples appuient les rôles de la nature chimique sur leur capacité à être dégradée. Toutefois, le temps de résidence, extrêmement variable pour un même composé chimique ou l'ensemble de la MO (Figure 29), amène à considérer le rôle d'autres paramètres sur sa stabilisation.

De nombreuses études sont d'ailleurs venues appuyer l'intérêt de ces facteurs. Par exemple Brodowski *et al.* (2007) ont pu mettre en avant, grâce à une étude isotopique de la MO, un turnover important de MO dite réfractaire (25% du « black carbon » renouvelé en 100 ans). Cette étude suggère que l'évolution de la MO des sols est induite par les organismes du sol et par conséquent sa stabilité dépendra des effets protecteurs en relation avec la présence de la matrice minérale

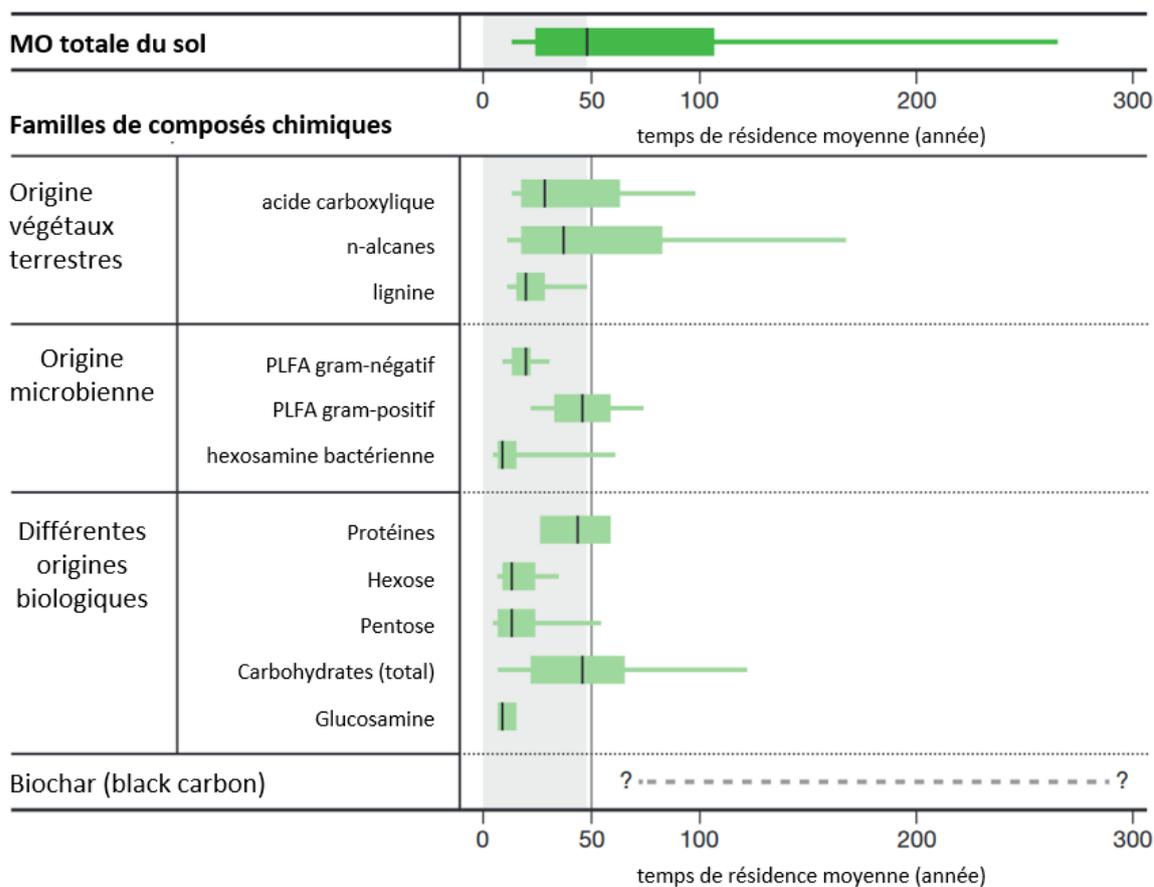


Figure 29 : Représentation du temps de résidence moyen de différents composés biochimiques. (selon Schmidt *et al.* 2011).

I.2.4.3. Impact de l'inclusion de la matière organique dans la matrice minérale : les interactions organo-minérales

La MO, au sein du sédiment et du sol, interagit avec la matrice minérale. Ces interactions sont de différentes natures et impactent la biodisponibilité de cette MO et donc sa réactivité vis-à-vis des transformations biochimiques (Figure 30). Ces interactions « organo-minérales », permettant une stabilisation de la MO, sont induites par des interactions faibles (liaisons de Van der Waals et liaisons H), des pontages cationiques de la MO, la complexation entre des métaux et des ligands et des interactions avec les surfaces minérales. Parmi ces types d'interactions, certaines associations spécifiques ont fait l'objet d'un intérêt particulier tels que le complexe argilo-humique, l'association de la MO aux oxydes de fer, au soufre, ou à l'aluminium. Par exemple, dans leurs travaux, Wershaw (1993), Kleber *et al.* (2005), Mikutta et Kaiser (2011) ont montré que la MO associée par adsorption aux oxydes d'aluminium, avec une structuration localisée de la MO adsorbée sur les minéraux, constitue un facteur de stabilisation. L'adsorption, basée sur le dépôt de MO à la surface des minéraux par le biais d'interactions faibles, joue un rôle sur la bioaccessibilité de la MO. Ce mécanisme intervient dans la répartition entre matière soluble et particulaire et permet notamment de protéger la MO des sols associée, en la protégeant des attaques enzymatiques exo-cellulaires (Calvet *et al.* 2015), et d'augmenter artificiellement sa masse moléculaire, la rendant non assimilable par les micro-organismes. Les phases minérales amorphes semblent également induire une

stabilisation de la MO dans les sols, l'occurrence de ces phases minérales faiblement cristallisées, pouvant être corrélée avec la quantité de MO résistante à l'oxydation (Kleber *et al.* 2005).

Cette interprétation des facteurs responsables de la dynamique de la MO dans les sols a permis de modéliser l'organisation et les interactions de la MO à l'échelle moléculaire (Wershaw 1993, 2004 ; Kleber *et al.* 2007). Ces modèles basés sur les interactions organo-minérales de la MO, permettent également de prédire sa stabilité. La stabilité d'un composé dépend généralement de sa bioaccessibilité qui peut dépendre de la protection de la MO par association organo-minérale ou occlusion (Kögel-Knabner et Kleber 2011 ; Kögel-Knabner et Amelung 2014). Les interactions qui interviennent entre la MO et la surface des différentes phases minérales (notamment avec les surfaces des argiles), peuvent être régies par des phénomènes de sorption, interactions hydrogènes, interactions ioniques, phénomènes de complexation (Kleber *et al.* 2007 ; Kögel-Knabner et Amelung 2014 ; Paul 2016). Parmi ces interactions, on peut observer (Figure 17) : i) les interactions électrostatiques entre la MO amphiphile (ou amphipathique) et la surface hydroxylée des minéraux ; ii) les interactions entre la surface des minéraux (oxygène, aluminium) et les interactions électrostatiques avec les cations dissous dans l'eau qui vont permettre l'organisation de la MO à la surface des minéraux ; iii) les interactions hydrophiles ; et iv) les interactions hydrophobes. La nature minéralogique de la fraction minérale va avoir un rôle important dans les processus de stabilisation de la MO. De plus, il existe différentes zones d'organisation de la MO : zone de contact, zone d'organisation hydrophobe de la MO, zone « externe » / zone de MO échangeable. Les interactions organo-minérales dépendent donc des affinités entre les différents types de MO (protéines, acides gras, phospholipides, ou molécules hydrophobes) et les différents types de structures minérales. Elles sont responsables d'une organisation, à plus ou moins grande distance (3 zones d'organisation) des différents types de MO (Figure 17) (Kleber *et al.* 2007). L'ensemble de ces interactions vont permettre de stabiliser la MO, est avoir un impact sur son temps de résidence, comme illustré à la Figure 30.

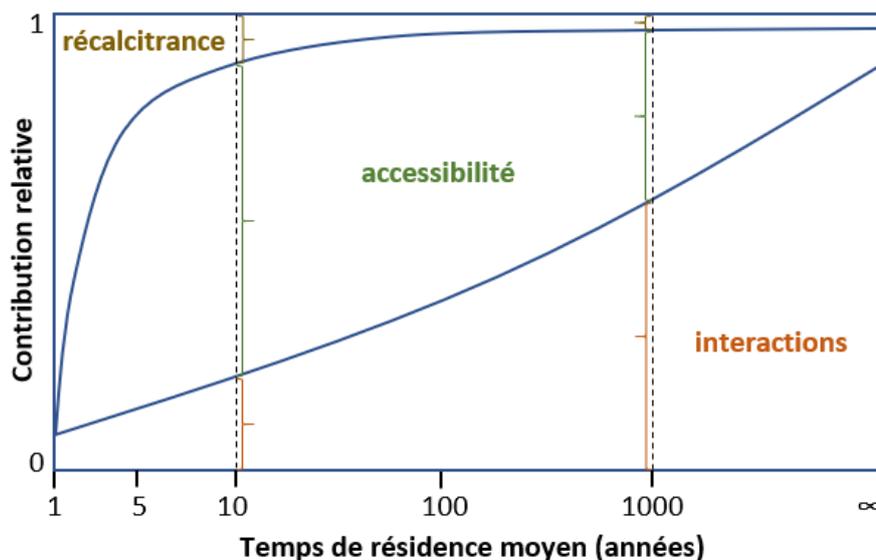


Figure 30 : Représentation de la contribution des différents processus de stabilisation sur le temps de résidence de la MO (Kögel-Knabner et Kleber 2011).

I.2.4.4. L'inaccessibilité physique

Un autre processus de stabilisation est l'inaccessibilité physique de la MO par les bactéries ou leurs enzymes exogènes (Figure 30). La MO, pour être attaquée par les micro-organismes, doit être accessible et du fait de différentes interactions entre la MO et la phase minérale, cette dernière peut être protégée de la biodégradation et considérée comme stable. D'autres mécanismes de protection de la MO peuvent intervenir, comme l'enchevêtrement au sein des structures moléculaires ou la formation d'agrégats. La mise en contact de MO et de particules minérales va conduire à la formation d'une fraction organo-minérale, de granulométrie supérieure à 20 μm , issue d'interactions électrostatiques entre les particules de MO et d'argile (Tisdall et Oades 1982). L'assemblage de ces agrégats (< 20 μm) pour former des micro-agrégats (20-250 μm) est lié à la présence « d'agents agrégeant » (dits persistants) qui sont des composés issus de transformations de la MO par les microorganismes. Ces micro-agrégats peuvent s'associer à des agents transitoires, des polysaccharides, pour donner des macro-agrégats (> 250 μm), avec un turnover assez rapide (quelques semaines).

Des interactions, plus structurelles, entre le MO et la fraction minérale du sol peuvent également intervenir. Parmi ces interactions on observe des pontages par des cations divalents, des ponts disulfures, des interactions hydrophobes. Ce mode de protection vient s'ajouter aux autres pour former une couche de protection supplémentaire de la MO (Figure 31). La prise en compte de tous ces facteurs de stabilisation de la MO, ont permis de nouvelles propositions de modèles d'évolution faisant intervenir des voies de stabilisation inédites. Par exemple l'évolution de la MO selon le « soil continuum model » (Figure 32), est majoritairement induite par l'importance des différentes interactions (adsorption et agrégation) de la MO. Le modèle décrit la dynamique de la MO par le degré d'implication de la MO dans une matrice organo-minérale qui, avec les phénomènes d'interactions organo-minérale et d'occlusion de la MO, détermine sa force de protection, son degré de biodégradabilité et donc le temps de résidence du C organique

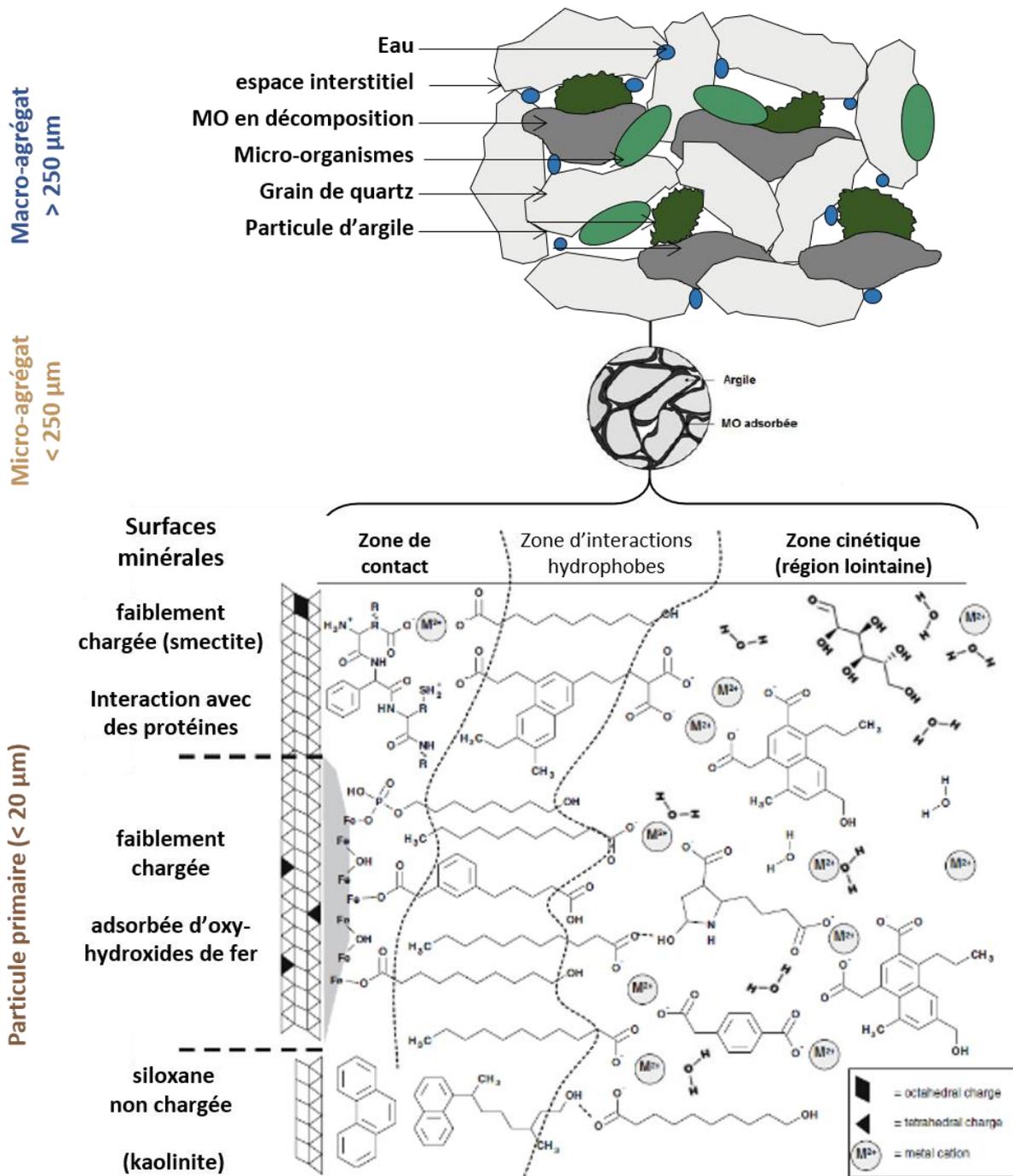


Figure 31 : Représentation de l'organisation de la MO en fonction de ses interactions avec la matrice organo-minérale au sein d'un sol (d'après Wershaw 1993, 2004 ; Kleber *et al.* 2007 ; Saenger 2013).

Le « soil continuum model » considère toute la MO comme potentiellement biodégradable, à la condition qu'elle ne soit pas protégée. Autrement dit la MO, en fonction de ses interactions et de leur force, sera plus ou moins protégée (plus la MO subira des interactions fortes, plus celle-ci sera protégée et stable). Les phénomènes d'évolution de la MO par polymérisation donnant lieu à des macromolécules supérieures à 600kDa, se présentent sous la forme d'un équilibre entre biopolymères et monomères, et ne constituent pas, d'après ce modèle, un moyen de stabilisation de la MO. De plus le « soil continuum model », associe ces macromolécules, comme des sous-produits de la dégradation des résidus d'êtres vivants, et classe les processus de condensation de la MO comme mineurs sur la formation de ces substances (Figure 32).

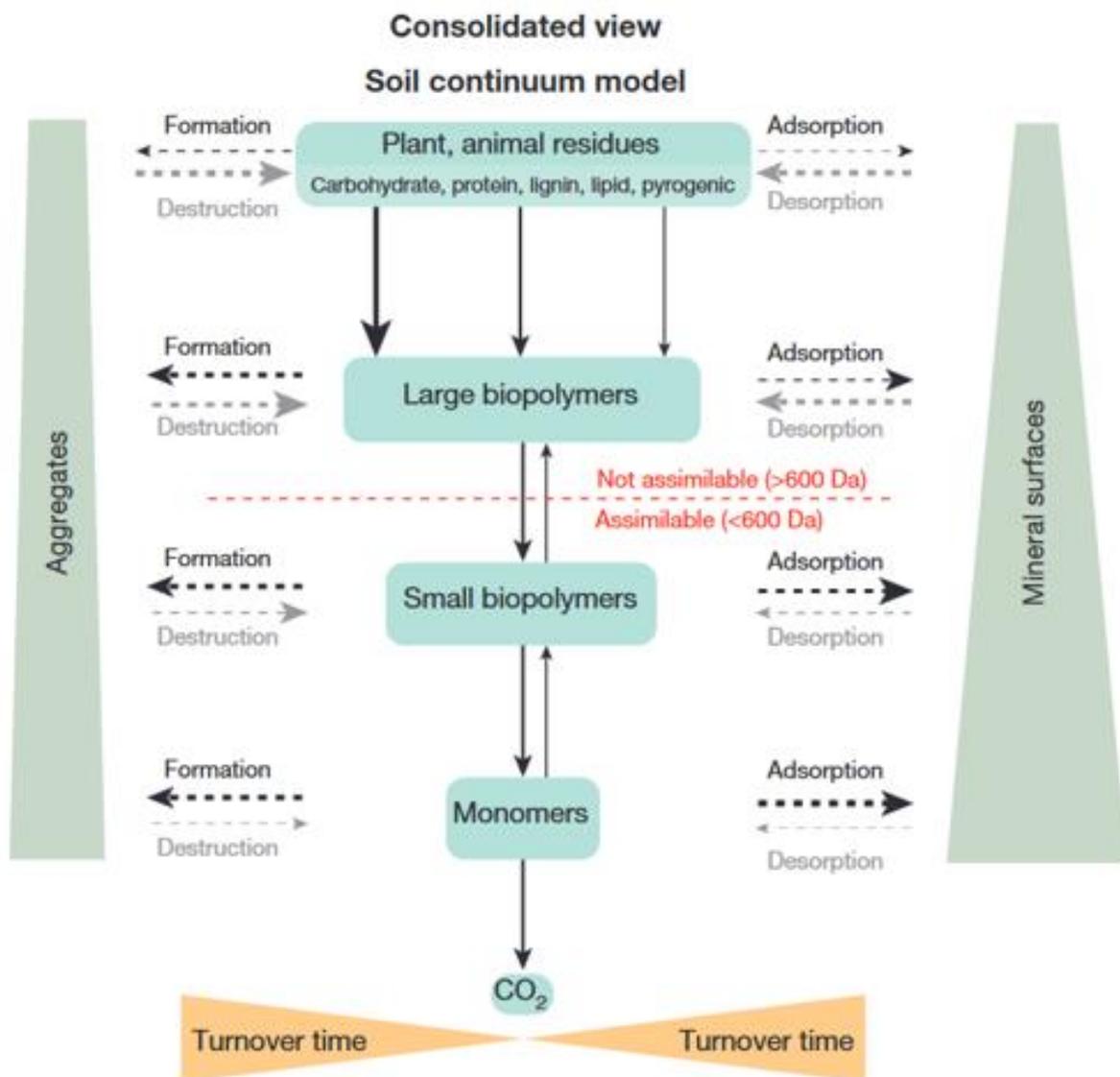


Figure 32 : Schéma de l'évolution de la MO dans les matrices organo-minérales selon la représentation du « soil continuum model » (d'après Lehmann et Kleber 2015).

La MO « libre », donc biodégradable instantanément, subira des dépolymérisations et transformations successives, jusqu'à être minéralisée. Toutefois, comme nous l'avons vu précédemment, la nature du substrat tient un rôle dans sa capacité à être dégradée. Les travaux de Kögel-Knaber et Amelung (2014), sur le sol, se sont portés sur l'impact de ces différents facteurs sur la minéralisation de la MO. Ils ont mené à un modèle (Figure 30) qui estime l'importance de ces facteurs sur la minéralisation de la MO au cours du temps. Cette représentation de l'évolution de la MO montre que le caractère intrinsèque de la MO, joue un rôle majeur sur la MO non protégée. Autrement dit, lorsque la MO est libre, sa nature chimique sera le facteur principal dirigeant sa dégradation. Par contre, lorsque la matrice va posséder une structuration particulière avec la formation d'interactions et d'agrégats limitant les échanges et donc l'accessibilité de la MO pour les micro-organismes, ce sont ces paramètres qui détermineront la dynamique de la MO des sols. Ces interactions vont augmenter dans le temps jusqu'à devenir le facteur de stabilisation prépondérant de la MO. Nous pouvons remarquer également, que les processus d'interaction entre la MO et la fraction minérale évoluent de façon linéaire. Cela pourrait traduire une affinité de certaines molécules avec la phase minérale (qui peut être instantanée). Dans le cas des sédiments, l'inaccessibilité de la MO est certainement accentuée par des phénomènes d'enfouissement.

1.2.4.5. Stabilité et facteurs environnementaux

Les travaux de Schmidt *et al.* (2011) ont visé à mettre en évidence le rôle prédominant de l'environnement sur l'évolution de la MO. Parmi ces facteurs environnementaux nous retrouvons notamment, la température, la présence ou non d'oxygène, les conditions red-ox, la présence de lumière, les apports en nutriments du milieu, le biotope.

Des phénomènes de fortes précipitations, peuvent impacter la sédimentation et la remise en suspension des sédiments qui sont des processus essentiels sur l'état d'oxygénation du sédiment. De plus, plusieurs études attribuent un effet positif de la température sur la production de CO₂ et de CH₄ à partir des sédiments. Par exemple, la température peut augmenter les cinétiques de dégradation de la MO, avec une augmentation par 2 des cinétiques pour une augmentation de température de 10°C (Gale *et al.* 1992). Cependant, des chercheurs ont pu mettre en avant l'absence de corrélation entre la température et la sursaturation en CO₂ des eaux de lacs (Sobek *et al.* 2005). Ce résultat peut apparaître surprenant car, l'activité des micro-organismes et le métabolisme des organismes hétérotrophes et autotrophes, augmentent avec l'augmentation de la température. Toutefois, les travaux menés sur des sols exposés à des conditions climatiques différentes par Blagodatskya *et al.* (2016), démontrent que l'activité des enzymes permettant de dégrader les biopolymères, n'est peu ou pas impactée par l'augmentation de la température. L'activité microbienne se trouve donc limitée par cette étape et la température n'apparaît pas comme un facteur favorable à la dégradation du substrat organique. Les conditions environnementales peuvent impacter de façon significative la dynamique de la MO des sols. Dans le cas des retenues d'eau, ce paramètre est cependant moins impactant que dans le cas du sol. En effet, la température de l'eau dans le fond du barrage est plus stable que la température à la surface du sol. De plus les sédiments de barrage ne sont pas soumis à des cycles de gel et dégel, qui peuvent être à l'origine d'une stabilisation de la MO (Schmidt *et al.* 2011).

Sous-partie I.3

Conclusion de l'étude bibliographique

I.3. Conclusion de l'étude bibliographique

L'accumulation de sédiments au niveau des retenues d'eau et leur instabilité liée à la présence d'une fraction de MO, peut être un facteur de dégradation de l'environnement avec la génération de GES ou bien avec l'eutrophisation de la colonne d'eau. Cette accumulation impacte également l'exploitation des installations hydroélectriques, et la teneur en MO des sédiments représente un frein à leur valorisation en tant que matière première. Les processus de stabilisation de la MO au sein de ces matrices, représentent donc un intérêt particulier.

Ces matrices sédimentaires restent peu étudiées mais possèdent de nombreuses similitudes avec les matrices de sol qui sont mieux renseignées. Nous allons donc appréhender l'étude de la MO des sédiments en nous basant sur les connaissances et techniques d'étude de la MO des sols. Durant de nombreuses années, la stabilité de la MO de ces matrices était majoritairement imputée à sa structure et à ses propriétés thermodynamiques. Or, l'étude de l'évolution de la MO, par des techniques isotopiques ou d'analyse de biomarqueurs, a permis de déterminer le temps de résidence et l'origine de la MO. Ces résultats ont mis en lumière le rôle primordial des interactions organo-minérales sur la stabilité de la MO des sols, et conduit à la mise au point d'un modèle plus général appelé « soil continuum model ». De plus, cette remise en question des processus d'évolution de la MO, s'est notamment basée sur l'analyse *in situ* de la MO directement dans la matrice, qui ne donne pas lieu à la présence de matière sous forme de polymères à hauts poids moléculaires. Ces analyses, ont notamment remis en question la caractérisation structurale des matières humiques via des processus d'extractions chimiques, suspectés d'être à l'origine du caractère polymériques de ces substances dites « humiques ». Cette question, sur la pertinence de l'emploi des méthodes d'extraction comme outils pertinent pour l'étude de la MO dans ces matrices, est d'ailleurs toujours en cours comme en témoignent des travaux récents (Janzen 2019 ; Kleber et Lehmann 2019 ; Olk *et al.* 2019). Ces techniques ne permettent cependant pas de déterminer directement les cinétiques de dégradation de la MO, ni les facteurs influençant sa dégradation.

Nous avons choisi de vérifier la cohérence du « soil continuum model », établi pour représenter les processus d'évolution de la MO du sol (Lehmann et Kleber 2015), appliqué au sédiment. Pour cela, notre approche a consisté à confronter l'approche de la stabilité de la matière abordée par le « soil continuum model » à des matrices sédimentaires. Ce modèle a été établi suite à la reconsidération des processus de stabilisation de la MO des sols, longtemps associés à des processus de transformation et de reconfiguration de la MO « fraîche », ayant un comportement labile, vers une MO « maturée » ou « humifiée », dont le comportement est considéré comme réfractaire. La méthodologie consiste tout d'abord à séparer la MO selon son degré d'interaction chimique avec la matrice organo-minérale en utilisant des extractions chimiques séquentielles. La caractérisation de la MO, à partir des extraits, a été réalisée selon deux moyens : i) analyse de la nature biochimique ; et ii) analyse du caractère biodégradable.

Nous essayerons de déterminer, à partir de ces analyses, si la transformation de la MO est conditionnée par sa structure chimique et son potentiel métabolisable, et/ou par ses interactions organo-minérales et donc sa bioaccessibilité. Autrement dit, la biodisponibilité de la MO des sédiments est-elle limitée par sa bioaccessibilité ou sa bio-métabolisation ? Pour répondre à cette question, et ce, pour chacune des fractions de MO de l'extraction, d'une part nous déterminerons au mieux la nature de la MO ; d'autre part, des expériences de biodégradabilité, effectuées directement sur les échantillons, nous permettront d'obtenir leurs cinétiques de dégradation en condition aérobie et anaérobie. La caractérisation de ces

groupes de MO et de leurs dynamiques, est généralement appliquée sur le sol, moins sur le sédiment lacustre. L'étude de ce type de matrice par le biais de ces méthodes, pourrait permettre d'apporter des éléments de compréhension de l'évolution de la MO des sédiments lacustres, qui présentent des différences notoires avec les matrices de sol.

Nous nous intéresserons par la suite à illustrer l'intérêt de ces nouvelles connaissances en contexte de retenue de barrage, lors de la dégradation aérobie et anaérobie du sédiment. En condition anaérobie, il sera notamment question d'étudier la pertinence d'outils, permettant de suivre l'évolution de cette MO de manière régulière, par l'intermédiaire du potentiel CH_4 . Une estimation précise du potentiel CH_4 des sédiments, est la première étape pour déterminer la production de CH_4 dans le sédiment. Un autre aspect d'intérêt qui sera abordé, est la demande en dioxygène (O_2), générée par le sédiment lors de sa remise en suspension en aval du barrage pendant les opérations de chasse. La diminution rapide de la concentration en dioxygène est en effet létale pour un certain nombre d'organismes. Il s'agira dans ce projet de distinguer la demande chimique de la demande biologique et d'en estimer les flux respectifs.

Partie II

Matériel et méthodes

Sous-partie II.1

Méthodes

Partie II. Matériel et méthodes

II.1. Méthodes

II.1.1. Prélèvement et préparation des sédiments

II.1.1.1. Prélèvement des sédiments

Les échantillons étudiés au cours de ces travaux sont des sédiments lacustres, issus de retenues d'eau artificielles. Les sédiments récoltés proviennent de cinq retenues : Charpal (Lozère, France) ; Champsanglard (Creuse, France) ; Saint-Pardoux (Haute-Vienne, France) ; Villefort (Lozère, France) et Vassivière (Corrèze, France). Les sites choisis se situent en contexte de moyenne montagne, favorable à l'accumulation de sédiments riches en MO. Le choix des sites étudiés a été guidé par la variabilité de certaines caractéristiques telles que les conditions climatiques, les caractéristiques du BV, les caractéristiques des retenues d'eau. Les prélèvements sont réalisés au niveau de la couche sédimentaire superficielle, qui se caractérise par une fraction fortement organique et potentiellement active. De plus, les sédiments prélevés pour nos différentes études ont été prélevés en tête de retenue, caractérisées par une granulométrie plus fine et une proportion de MO plus importante, à l'exception de l'étude au chapitre III.2.2, portant sur le potentiel CH₄ du sédiment, où le sédiment utilisé a été prélevé le long de la retenue afin de pouvoir suivre l'évolution spatiale (Figure 33). Les différents échantillons sont présentés dans le Tableau 8.

Les moyens de prélèvements utilisés dépendent des retenues et du type de prélèvement effectué. Pour les retenues de Champsanglard et Vassivière, les prélèvements de sédiment superficiel ont été réalisés à l'aide d'une benne Ekman, afin de prélever le sédiment dans son état immergé. Pour les sites de Charpal, Saint-Pardoux et Villefort, les prélèvements ont été effectués durant des périodes de vidange des retenues. Le sédiment superficiel immergé a été prélevé avec une pelle.

II.1.1.2. Préparation des sédiments

Les expériences de cette étude ont été réalisées sur le sédiment frais (humide), afin de perturber au minimum les conditions du milieu. Les échantillons ont été conservés dans des sacs en plastique, étanches, dans un état immergé à 1°C, afin de conserver les conditions anaérobies du sédiment et de limiter l'activité biologique du sédiment. Le sédiment utilisé pour nos expériences est préalablement tamisé à 2 mm et homogénéisée avant d'être utilisé, en accord avec l'étude de Belzile *et al.* (1997) qui porte sur l'étude de la MO des sédiments lacustres. Le tamisage est réalisé sous flux de N₂ afin de limiter les phénomènes d'oxydation spontanée avec le dioxygène présent dans l'air. De plus, cette opération de tamisage est réalisée avec un tamis en acier pour l'ensemble des échantillons, à l'exception de ceux utilisés pour les expériences en lien avec l'état d'oxydation chimique du sédiment, réalisée avec un tamis synthétique afin d'éviter d'éventuelles interactions lors du dosage du Fer.

Tableau 8 : Localisation, date et nom des différents échantillons prélevés et récapitulatif des chapitres au cours desquels ils sont étudiés.

| Site | Date | Echantillon | Coordonnées | | Etude | | | | |
|----------------------|---------|-------------|-------------|-----------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | | | latitude | longitude | III.1.2 | III.1.3 | III.1.4 | III.2.2 | III.2.3 |
| Charpal | 11/2017 | CPL | 44.6225 | 3.5632 | ■ | ■ | | | |
| Champsanglard | 11/2016 | CSG* | 46.2605 | 1.8824 | ■ | | | | |
| | 11/2017 | CSG** | 46.2605 | 1.8824 | | ■ | ■ | | |
| | 04/2019 | CSG 1 | 46.2604 | 1.8793 | | | | ■ | |
| | 04/2019 | CSG 2 | 46.2604 | 1.8826 | | | | ■ | ■ |
| | 04/2019 | CSG 3 | 46.2618 | 1.8846 | | | | ■ | |
| | 04/2019 | CSG 4 | 46.2635 | 1.8887 | | | | ■ | |
| | 04/2019 | CSG 5 | 46.2614 | 1.8922 | | | | ■ | |
| | 04/2019 | CSG 6 | 46.2591 | 1.8919 | | | | ■ | |
| | 04/2019 | CSG 7 | 46.257 | 1.8905 | | | | ■ | |
| | 04/2019 | CSG 8 | 46.2536 | 1.8885 | | | | ■ | |
| | 04/2019 | CSG 9 | 46.2521 | 1.8909 | | | | ■ | |
| Saint-Pardoux | 11/2017 | SP | 46.0472 | 1.2822 | ■ | ■ | ■ | | |
| Villefort | 11/2017 | VF | 44.4629 | 3.9251 | ■ | ■ | | | |
| Vassivière | 11/2017 | VSV | 45.7939 | 1.8624 | | | | | ■ |

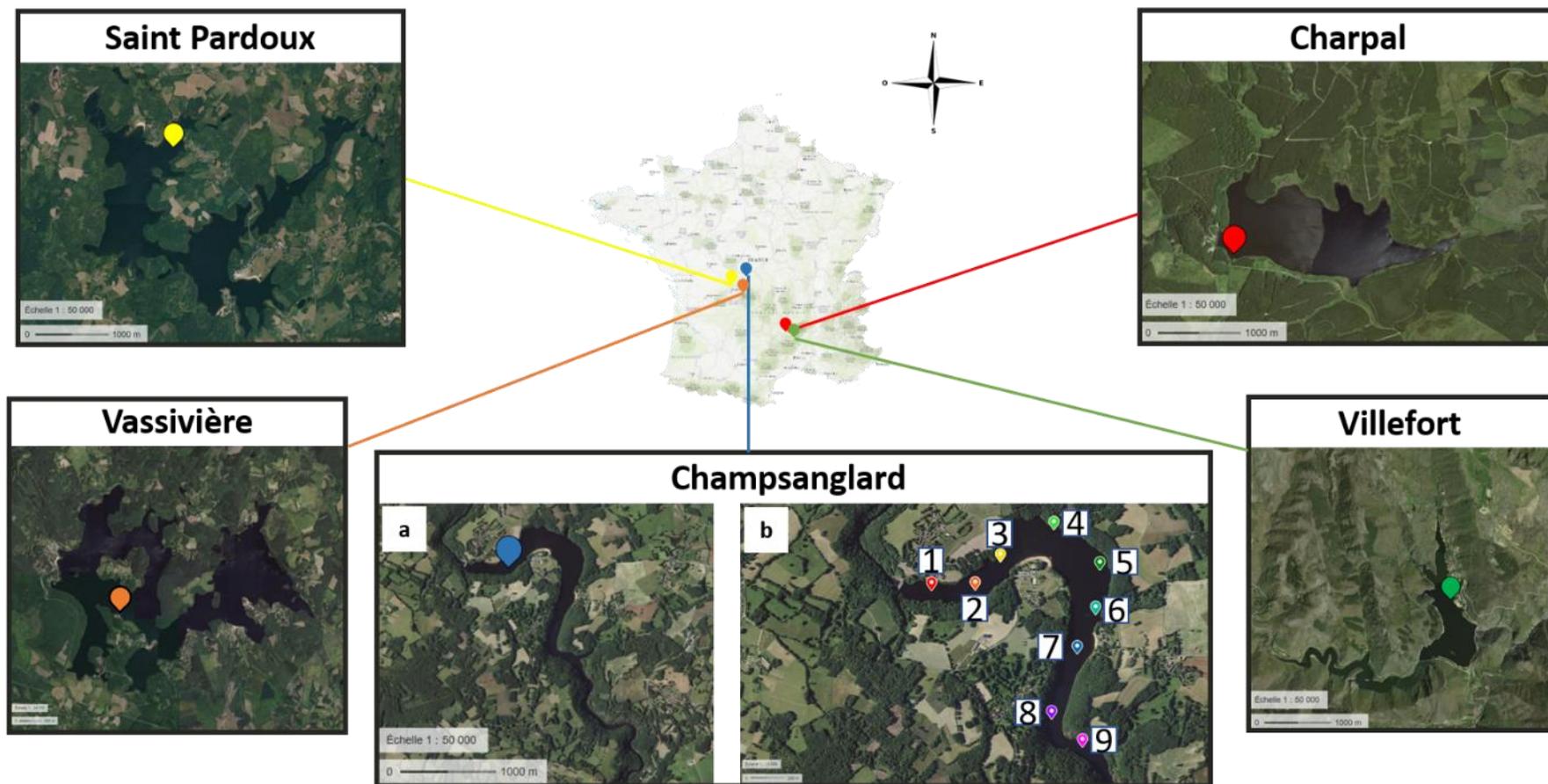


Figure 33 : Schéma représentant l'emplacement géographique des retenues et des points de prélèvement au niveau des retenues étudiées. Avec pour la retenue de Champsanglard a) la position des prélèvements réalisés en 2016 et 2017 ; b) la position des prélèvements réalisés en 2019.

II.1.2. Méthodes de caractérisation classiques des sédiments

II.1.2.1. Détermination de la masse sèche et de la masse sèche volatile

La matière sèche (MS) est déterminée par mesure de la masse de l'échantillon déshydraté à l'étuve à 105°C durant 24h. Elle permet d'établir le pourcentage de matière sèche ou siccité. Lors des expériences, le sédiment utilisé est humide, mesuré en unité de volume, avec des %MS variables entre les échantillons. Avant chaque expérience, la masse de sédiment en équivalent de sédiment sec par volume de sédiment humide doit être établie. Pour cela, la masse volumique du sédiment humide (MV) et le pourcentage de masse sèche (%MS) sont mesurés. Le volume de sédiment utilisé (V), qui est fonction de la masse de sédiment sec souhaitée (m), est calculé selon l'équation suivante :

$$V = \frac{m}{(\%MS \cdot MV)}$$

Équation 13

V : volume (exprimé en mL)

MV : masse volumique du sédiment (exprimée en g/mL)

M : masse de sédiment équivalent sec (exprimée en g)

%MS : pourcentage de masse sèche (exprimée en %).

La masse volatile sèche (MVS) ou perte au feu, représente la perte de masse obtenue par calcination à 550°C durant 2h, de l'échantillon préalablement séché à 105°C durant 24h. Cette masse est communément associée à la MO de l'échantillon. A 550°C certains composés inorganiques peuvent subir des réactions de décarbonatation ou de déshydratation, notamment pour les argiles (Hoogsteen *et al.* 2015, 2018). Ainsi, la perte au feu, peut être associée à la teneur en MO dans le cas d'échantillons pauvres en argiles et en carbonates.

II.1.2.2. Analyse élémentaire du sédiment

L'analyse élémentaire du sédiment est réalisée sur des échantillons de sédiments préalablement homogénéisés, séchés à 105°C pendant 24h puis broyés.

Les éléments C, H, N et S sont dosés, d'après la norme NF ISO 10694, avec un analyseur élémentaire FlashSmart 2000 (ThermoFisher Scientific). Une masse connue d'échantillon est oxydée thermiquement à 950°C, sous excès d'oxygène. Les composés C, H et N solides de l'échantillon sont respectivement transformés en CO₂, H₂O et NO gazeux, qui seront séparés à l'aide d'une colonne chromatographique et dosés avec un détecteur à thermoconduction. La concentration en carbonate des échantillons est préalablement mesurée (voir II.1.2.4.1), afin de s'assurer que la quantité de C mesurée corresponde aux quantités de C organique (Nakhli *et al.* 2019).

Pour les sédiments utilisés dans les études de la sous-partie III.1, la caractérisation des éléments possédant une masse atomique supérieure ou égale à celle du sodium (Si, Al, Ti, Mg, Ca, K, S, Fe, Mn et P) sont analysés par spectrométrie de fluorescence des rayons X (XRF), avec un spectromètre SPECTRO XEPOS.

La composition élémentaire en Fer (Fe) et Manganèse (Mn), du sédiment utilisé au chapitre III.2.3 a été analysé avec un spectromètre de masse couplé à un plasma inductif (ICP-MS) sur des échantillons séchés à 40°C et minéralisés à l'eau régale (NF EN 13346 abrogée).

II.1.2.3. Analyse granulométrique des sédiments

La granulométrie du sédiment, sous-partie III.1, a été déterminée sur les échantillons tamisés à 2 mm. La fraction supérieure à 1 mm a été isolée avec un tamis en acier de 1 mm. La fraction inférieure à 1 mm a été déterminée avec un granulomètre laser. La distribution volumique des particules a été classée selon trois types : de 0 à 2 µm, de 2 à 63 µm et de 63 µm à 2 mm.

II.1.2.4. Analyses minéralogiques du sédiment

II.1.2.4.1. Dosage des carbonates

Le dosage des concentrations en carbonate des échantillons a été réalisé selon la norme AFNOR NF ISO 10693. Une masse connue d'échantillon séché et broyé est mise en contact avec une solution d'HCl 2M, les carbonates sont transformés en CO₂ et le volume de gaz produit est mesuré à l'aide d'un appareil Scheibler. La teneur en carbonate, exprimée en mg_{CaCO₃}/g_{sédiment} avec une limite de quantification de 3 mg/g, est calculée selon la relation suivante :

$$Teneur\ en\ carbonates = 1000 \cdot \frac{m_{ech} \cdot (V_{ech} - V_{blanc})}{m_{standard} \cdot (V_{standard} - V_{blanc})}$$

Équation 14

Teneur carbonates (exprimée en mg_{CaCO₃}/g_{sédiment})

m_{ech} = masse d'échantillon (exprimée en g)

m_{standard} = masse de CaCO₃ (exprimée en mg)

V_{blanc} = volume de gaz du blanc généré par le blanc (exprimé en mL)

V_{ech} = volume de gaz généré par l'échantillon (exprimé en mL)

V_{standard} = volume de gaz généré par le standard (CaCO₃) (exprimé en mL).

II.1.2.4.2. Caractérisation minéralogique

L'analyse minéralogique du sédiment, présentée au chapitre III.1.2, a été réalisée par diffraction des rayons X des échantillons. Les différents minéraux possèdent une structure cristalline propre, caractérisée par la nature et l'agencement des éléments qui la composent. Les échantillons ont été analysés avec un diffractomètre de « poudre » Bruker D8 Advance Serie II, utilisant un rayonnement Cu Kα (λ = 1,5415 Å), avec un système d'exploitation Diffrac.EVA. Les enregistrements sont effectués sur l'échantillon broyé, placé sur un porte échantillon rotatif avec un couteau à réglage automatique, sur une plage angulaire de 2 à 80° (2θ) avec un pas de 0,02° par 0,43 seconde.

II.1.2.5. Mesure par écho-sondage

La mesure de la hauteur d'eau et de la densité relative du sédiment, utilisée pour l'étude du potentiel CH₄ et la recherche d'outils pour déterminer la méthanisation du sédiment, a été réalisée avec un écho-sondeur multi fasceau (Humminbird Helix 10 G3N (puissance : 1000 W, fréquence : 140/240 kHz) et traitées avec le logiciel MasterReef.

L'utilisation d'un echo-sondeur multi-faisceaux, avec une largeur de balayage variant en fonction de la hauteur de la colonne d'eau, permet un quadrillage plus espacé pour le cas des grandes retenues. De plus, cet appareil permet la mesure rapide et simultanée de la profondeur du sédiment et de sa densité. La profondeur est déterminée à partir du temps de parcours d'une onde sonore émise par l'appareil et réfléchi par le sédiment (écho 1). La densité relative du sédiment est déterminée à partir de la vitesse de propagation du son dans le matériau. Dans le cas du sédiment, pouvant être considéré comme une matrice de particules en suspension la vitesse de propagation du son est principalement liée à la densité du sédiment. Toutefois, d'autres paramètres, tels que les interactions entre grains, la pression de la colonne et même la présence de bulles peuvent également impacter la propagation du son à travers le sédiment.

II.1.3. Méthode d'extraction de la matière organique des sédiments

L'étude sur les facteurs d'évolution de la MO dans les sédiments, présentée à la partie III.1, s'appuie sur un protocole d'extraction séquentielle chimique de la MO. Il est adapté d'un protocole d'extraction de la MO, employé sur des échantillons de sol de granulométrie inférieure à 20 μm (Lopez-Sangil et Rovira 2013). Cette méthode consiste à solubiliser, à l'aide de différentes phases d'extraction, la MO de l'échantillon selon son affinité (ou force d'interaction) croissante avec la matrice organo-minérale. La MO, de plus en plus fortement liée à la matrice est extraite selon différents mécanismes physico-chimiques d'extraction.

Ce protocole d'extraction (protocole de référence) a été adapté aux matrices sédimentaires utilisées pour notre étude. D'une part, nos échantillons présentent un taux de MO supérieur aux échantillons utilisés lors de l'étude de Lopez-Sangil et Rovira (2013) avec des teneurs en C de 5 à 10% dans les sédiments contre 1,8 à 3,4% pour les sols. De plus, ces auteurs prévoient d'ajouter des lavages jusqu'à épuisement de la MO. Pourtant une étude de Gleyzes (2002) observe que le changement des paramètres d'extraction peut entraîner un changement de la quantité et la nature de la matière extraite dans les différentes phases. Il est donc justifié d'optimiser le protocole pour tous les échantillons afin de toujours appliquer un protocole identique. Pour cela, nous avons mis au point un protocole d'extraction, adapté au matériau étudié en faisant varier les paramètres susceptibles d'impacter les rendements d'extraction. Ces paramètres sont le nombre de lavages, le volume de solution de lavage et le temps des lavages (Tableau 9). Les étapes de traitement restent identiques au protocole de référence.

D'autre part, nos échantillons de sédiment, d'une granulométrie inférieure à 2 mm, sont susceptibles de contenir des fragments de MO tels que des particules issues de débris ligno-cellulosiques ou des floccs de MO amorphes. Ces particules insolubles par les traitements chimiques ont été extraites du sédiment en appliquant une étape d'extraction densimétrique selon Dorodnikov *et al.* (2011), qui permet de séparer en fonction de la densité, cette fraction moins dense de la fraction résiduelle.

Tableau 9 : Récapitulatif des différentes étapes d'extraction chimique et de leurs conditions d'application.

| Etapes | Paramètres étudiés | Référence | | | | Méthode adaptée | |
|--------------|--------------------|-----------|----|----|----|----------------------|--|
| | | a* | b* | c* | d* | extraction chimique* | |
| A | nombre de lavages | 2 | 2 | 8 | 2 | 3 | |
| | volume de lavage | 3 | 3 | 3 | 6 | 10 | |
| | temps de lavage | 1 | 3 | 1 | 1 | 3 | |
| B C D E F | nombre de lavages | 3 | 3 | 6 | 3 | 4 | |
| | volume de lavage | 4 | 4 | 4 | 8 | 12 | |
| | temps de lavage | 1 | 3 | 1 | 1 | 3 | |

a* = référence

b* = temps de lavage de 3h ; c* = 8 étapes de lavage ; d* = volume de lavage de 6mL/g_{sédiment}

Le protocole optimisé, nommé « protocole d'extraction séquentielle physico-chimique » se divise donc en deux parties : i) La partie « extraction chimique » qui est constituée de huit étapes, au cours desquelles le sédiment est mis en contact avec différentes solutions, agité à l'aide d'un agitateur horizontal à 160 tr/min puis centrifugé (15 min, 5000 g). La MO extraite est dissoute dans le surnageant et la MO résiduelle se retrouve dans le culot. Il est fait la distinction entre les étapes d'extractions (A, B, C, D, E et F) et les étapes de traitement (E* et F*) détaillées ci-dessous. ii) La partie « extraction densimétrique » qui est constituée d'une étape de mise en contact de l'échantillon avec une liqueur dense, mélangé puis centrifugé. La fraction de MO particulaire se trouve dans le surnageant (phase G) et le culot constitue la fraction résiduelle (phase H). Les différentes étapes de l'ensemble du protocole d'extraction sont décrites ci-dessous et illustrées à la Figure 34.

Un volume de sédiment humide, équivalent à 10 de sédiment sec, est d'abord tamisé à 2 mm et centrifugé (8000 g, 15 min) afin de retirer l'eau interstitielle :

Etape A : extraction avec une solution aqueuse de sulfate de potassium (K_2SO_4) 0,5 M ; 1^{er} lavage de 10h suivi de deux lavages successifs de 3h.

Permet d'extraire la fraction labile (hydro soluble), qui possède des interactions de faible intensité avec la matrice organo-minérale pouvant être mobilisée par modification de la force ionique et par des processus d'échange ionique. Ce type de MO est couramment relié à la MO fortement bio-accessible, considérée comme de la MO fraîche et facilement métabolisable par les micro-organismes.

Etape B : extraction avec une solution aqueuse de tétraborate de sodium ($Na_2B_4O_7$) 0,1 M (pH = 9,7) ; 1^{er} lavage de 10h suivi de trois lavages successifs de 3h.

Permet d'extraire la MO associée à la matrice par des liaisons faibles, potentiellement mobilisable par les micro-organismes et considérée comme de la MO fraîche adsorbée. La fraction libérée est adsorbée sur les minéraux par liaisons de Van der Waals, liaisons électrostatiques et liaisons hydrogènes ; ou en interaction avec les systèmes π grâce à des processus d'échange anionique et d'ionisation de groupements fonctionnels.

Etape C : extraction avec une solution aqueuse de pyrophosphate de sodium ($Na_4P_2O_7$) 0,1 M (pH = 10,2) ; 1^{er} lavage de 10h suivi de trois lavages successifs de 3h.

Permet d'extraire la MO liée aux cations métalliques (Ca, Mg, Fe, Al). Le but de cette extraction est de chélater les métaux complexés à la MO, afin de la libérer et la rendre soluble.

Etape D : extraction avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (NaOH) 0,1 M (pH \approx 12) ; 1^{er} lavage de 10h suivi de trois lavages successifs de 3h.

Extraction massive de la MO générée par destruction des liaisons fortes entre la MO et la surface des minéraux par des phénomènes d'hydrolyse, de dissolution de certaines phases amorphes associées à la MO ou de libération de certains groupes phénols par association aux atomes de sodium.

Etape E* : traitement avec 8 mL/g_{sédiment} d'une solution d'acide sulfurique à faible concentration à froid (pH \sim 2) sous agitation durant 10h.

Cette étape a pour but « d'attaquer » les carbonates à pH < 3 afin de libérer la MO occluse par les carbonates. La concentration de la solution dépend du taux de carbonates de l'échantillon, elle doit être ajoutée en excès et introduite à froid (4°C). La MO directement liée aux carbonates est extraite. La concentration de la solution de H_2SO_4 étant de 0,15M pour des

échantillons avec des concentrations en CaCO_3 inférieures à la limite de détection (selon la méthode décrite au paragraphe II.1.2.4.1).

Étape E : extraction avec une solution aqueuse de NaOH 0,1 M (pH \approx 12) ; 1^{er} lavage de 10h suivi de lavages successifs de 3h.

Extraction de la MO emprisonnée par les carbonates.

Étape F* : traitement avec 4 mL/g_{sédiment} d'une solution aqueuse de dithionite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) 0,1 M (pH = 8) sous agitation durant 10h, suivi de trois rinçages d'une heure avec 4 mL/g_{sédiment} d'eau ultra pure.

Cette étape permet de réduire les espèces oxydées telles que les oxy-hydroxydes métalliques, notamment de fer, contenues dans l'échantillon afin de les solubiliser et de permettre d'extraire la MO associée à ces espèces.

Étape F : extraction avec une solution aqueuse de NaOH 0,1 M (pH \approx 12) ; 1^{er} lavage de 10h suivi de trois lavages successifs de 3h.

Extraction de la MO stabilisée par interaction avec les oxy-hydroxydes.

Étape G : fractionnement avec 4 mL/g_{sédiment} d'une liqueur dense de polytungstate de sodium ($3\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 9\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (d = 1,6), ultrasonication 1 min à 100 W, agitation puis centrifugation (5 min, 8000 g).

Cette étape permet de séparer la MO particulaire libre, composée de fragments de MO à différents stades de dégradation, en fonction de sa densité. La densité de la MO particulaire est considérée comme inférieure à 1,6, alors que la densité des phases minérales et de la MO liée à ces phases est considérée comme supérieure à 1,6 (John *et al.* 2005 ; Dorodnikov *et al.* 2011).

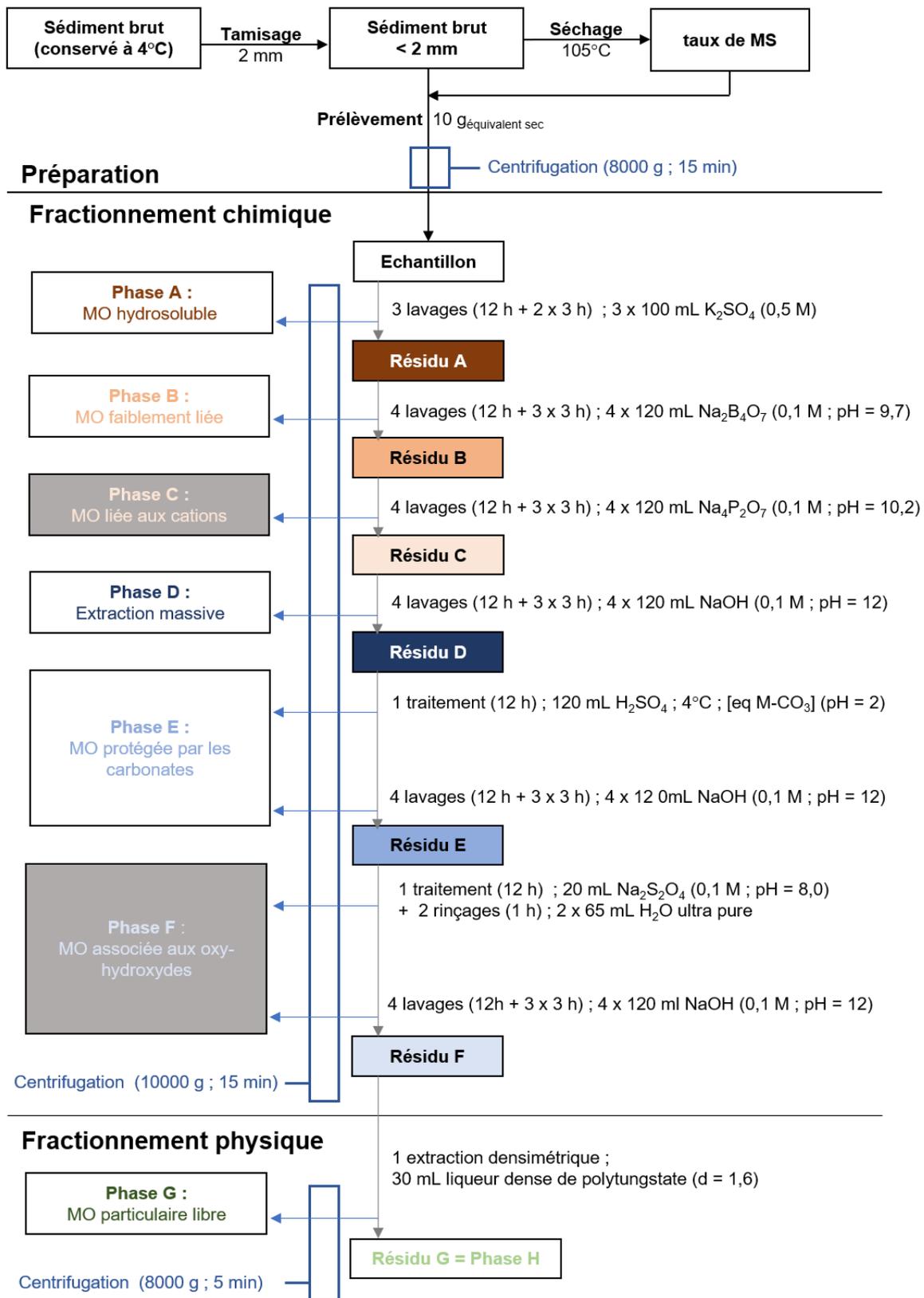


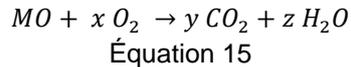
Figure 34 : Protocole d'extraction séquentielle physico-chimique de la MO sédimentaire.

II.1.4. Méthodes d'incubation du sédiment

II.1.4.1. Incubation aérobie par la méthode Oxitop®

Cette méthode, utilisée aux chapitres III.1.3 et 0, permet de suivre les quantités de dioxygène (O₂) consommées durant la période d'incubation en conditions aérobies.

Elle représente la quantité d'O₂ nécessaire pour dégrader la MO d'un échantillon par voie biologique en condition aérobie selon l'Équation 15.



Elle est appelée demande biochimique en oxygène (DBO ou BOD), exprimée en mg_{O₂}/L/unité de temps, et permet d'évaluer la fraction de MO biodégradable dans l'échantillon.

La méthode Oxitop® (norme NF EN ISO 16072), sera déterminée sur 20 jours et notée DBO₂₀ ou BOD₂₀. Le temps d'incubation n'étant pas normé, nous avons choisi d'effectuer nos mesures sur une période de 20 jours afin que le temps de latence lié à l'adaptation des micro-organismes aux conditions du milieu impacte au minimum la valeur finale.

Les échantillons sont placés dans des flacons Oxitop® avec une solution de tampon phosphate qui permet d'assurer un pH de 7,2 constant au cours de l'expérience (vérifié en fin d'expérience par mesure du pH) etensemencés par de l'eau de sortie de la station de traitement des eaux usées de Limoges (inoculum). Puis les flacons sont fermés hermétiquement par des « têtes Oxitop® » qui mesurent la dépression induite par la consommation d'O₂ dans la bouteille. La dégradation aérobie d'un substrat carboné induit la consommation d'oxygène et une production de CO₂. Dans ces systèmes un piège à CO₂, composé de NaOH solide, sont installés dans les fioles bouteille afin de stocker le CO₂ sous forme de carbonates de sorte qu'il n'intervienne pas dans le bilan gazeux. Les têtes Oxitop® convertissent directement la dépression mesurée en une consommation d'O₂, exprimée en mg_{O₂}/L.

Les échantillons analysés sont préalablement saturés en O₂ pour éviter les interférences de consommation chimique en O₂. Pour cela les échantillons sont placés à 1°C afin d'inhiber l'activité microbologique et saturés en O₂ en insufflant de l'air dans le sédiment. Cette mesure est réalisée en milieu fermé et peut engendrer un épuisement des quantités d'O₂ durant l'incubation. Afin de s'assurer d'avoir une quantité d'O₂ non limitante tout au long de la mesure, l'atmosphère de la bouteille est réoxygénée puis la mesure remise à zéro, dans le cas où la consommation en oxygène atteint la limite de mesure du système Oxitop®. Pour chaque expérience, les mesures sont réalisées en duplicat et un « blanc ensemencement » est réalisé pour retrancher la consommation imputable à l'inoculum.

Au cours de l'étude, la DBO, exprimée en mg_{O₂}/g_{sédiment} ou en mg_{O₂}/g_{carbone}, sera déterminée selon les Équation 16 à Équation 18, ci-dessous :

$$DBO_{(mg_{O_2}/L)} = (\text{valeur Oxitop}^{\text{®}} - \text{valeur blanc}) \cdot \text{facteur correctif}$$

Équation 16

$$DBO_{(mg_{O_2}/g_{eq. \text{ sédiment sec}})} = \frac{DBO_{(mg_{O_2}/L)}}{\text{concentration en sédiment}_{(g_{\text{sédiment}}/L)}}$$

Équation 17

$$DBO_{(mg_{O_2}/g_{\text{carbone}})} = \frac{DBO_{(mg_{O_2}/L)}}{\text{concentration en carbone}_{(g_C/L)}}$$

Équation 18

Pour ces travaux, la mesure de la demande biochimique en O₂ a été réalisée de deux manières (Tableau 10), de sorte de pouvoir étudier l'impact des interactions organo-minérale sur la biodégradation. Cette mesure a été réalisée :

- i) Le protocole de mesure pour le sédiment brut, et les résidus d'extraction solides, est identique. La mesure réalisée sur le sédiment est notée BDO₂₀ (exprimée en mg_{O₂}/20 jours) ou BDO*₂₀ (exprimée en mg_{O₂}/mg_C/20 jours). De même les mesures effectuées sur le résidu « n » sont appelés BDO_{20(n)} (exprimées en mg_{O₂}/20 jours) ou BDO*_{20(n)} (exprimées en mg_{O₂}/mg_C/20 jours).

Ces mesures seront utilisées pour déterminer, la DBO sur 20 jours de la MO, retiré à chaque extraction « n », lorsqu'elle est « liée » à la matrice. Autrement dit, cela représente la contribution de chaque fraction de MO à la DBO du sédiment brut. L'Équation 19 permet de déterminer cette valeur qui sera notée |BOD₂₀|_{L(n)} (exprimée en mg_{O₂}/20 jours) ou |BOD₂₀*|_{L(n)}. Cette opération est réalisée successivement sur l'ensemble des phases extraites.

$$|BOD_{20}|_{L(n)} = BOD_{20 \text{ residu}(n-1)} - BOD_{20 \text{ residu}(n)}$$

Équation 19

- ii) Pour les phases extraites (n), la mesure de la BOD₂₀ est réalisée à partir de la MO « libre » extraite de la matrice. Cette mesure sera notée |BOD₂₀|_{F(n)} (exprimée en mg_{O₂}/20 jours) ou |BOD₂₀*|_{F(n)} (exprimée en mg_{O₂}/mg_{C(n)}/20 jours). La mesure est réalisée uniquement sur les extraits A, D et F, et n'a pas pu être appliquée aux extraits B et C car les sels d'extraction de ces étapes sont toxiques pour les micro-organismes.

Durant ces travaux différents protocoles d'analyse de la DBO ont été réalisés et sont décrits dans le tableau ci-dessous :

Tableau 10 : Récapitulatif des différentes formulations de DBO utilisées lors de ces travaux.

| Matériau étudié | Quantités de matière | | Solution tampon* | Inoculum** | Sels | |
|-----------------|--------------------------|--|------------------|------------|--------------------------------|-------|
| | Quantités d'échantillon | Volume final ajusté à l'eau ultra pure | | | K ₂ SO ₄ | NaCl |
| Sédiment brut | 10 g _{sédiment} | 75 mL | 50 mL | 50 mL | | |
| Extrait A | 216 mL | 216 mL | 210 mL | 5 mL | | 0,1 g |
| Extrait D, H | 20 mL | 216 mL | 210 mL | 5 mL | 18,8 g | |

Solution tampon* = Tampon phosphate 0,4 M (KH₂PO₄, K₂HPO₄, Na₂HPO₄ en proportions équimolaires) pH = 7,2

Inoculum** = eau de sorite de la station de traitement des eaux usées de Limoges

II.1.4.2. Incubation aérobie en batchs

Dans le cadre du chapitre III.2.3, nous avons développé une méthode d'incubation du sédiment afin de mesurer les quantités d'O₂ consommées par le sédiment par voie chimique et par voie biologique, lors de sa remise à l'air.

II.1.4.2.1. Mise en place des batchs

L'incubation du sédiment est réalisée en système ouvert, en contact avec l'air, afin de ne pas être limitant en O₂ (Bowman et Delfino 1980), un volume de sédiment équivalent à 600g de sédiment sec est introduit dans un réacteur cylindrique à bord droit de 35 cm de diamètre, puis le volume est ajusté à 15L avec de l'eau ultra pure (EUP) désaturée en oxygène sous flux d'azote. Le sédiment est mélangé avec un agitateur mécanique (100 tr/min), afin d'obtenir des conditions homogènes dans le milieu. Cette l'expérience est réalisée sur une durée de 20 jours pour permettre l'établissement de l'activité microbologique et diminuer l'impact du temps de latence sur la mesure finale. Au cours de l'expérience, le volume total est maintenu à 15 L avec de l'EUP. Le pH, susceptible d'évoluer sous l'action de la dégradation de la MO (Kelly *et al.* 1984 ; Meyer *et al.* 2004), est maintenu à sa valeur initiale avec une solution de NaOH ou HCl afin ne pas influencer l'activité microbologique. L'expérience est réalisée en duplicat. Un schéma expérimental est montré Figure 35.

Le suivi se déroule en deux étapes. Durant la première étape la concentration en oxygène, réalisée entre 1 et 2°C afin d'inhiber l'activité microbologique, est associée à la consommation chimique en O₂. Cette étape débute avec le système désaturé en O₂ (< 0.1 mg/L) et se termine une fois le système saturé en O₂ (C_s à 1°C = 13.0 mg/L). Lors de la seconde étape la température du batch est ajusté à 20°C, la concentration en O₂ du milieu est saturée (C_s à 20°C = 8,5 mg/L), puis l'évolution de la concentration en O₂ est suivie jusqu'à 20 jours. Les espèces chimiques spontanément oxydables étant oxydées lors de la première étape, la consommation en oxygène durant cette étape est associée à l'activité microbologique.

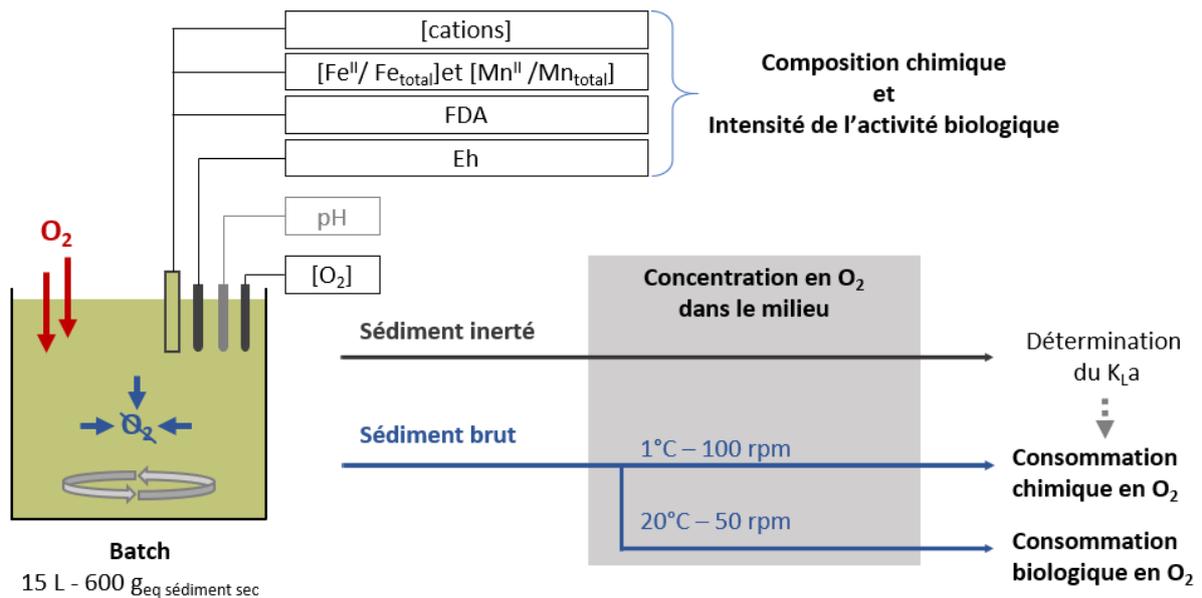


Figure 35 : Schéma du système expérimental utilisé, avec les concentrations en O_2 ($[O_2]$), en cations ($[cations]$), en Fe ($[Fe^{II}/Fe_{total}]$) et Mn ($[Mn^{II}/Mn_{total}]$) mesurées en mgO_2/L , l'activité hydrolytique (FDA) mesurée en U.A. abs/h et le potentiel red-ox (Eh) mesuré en mV.

II.1.4.2.2. Détermination de la consommation en O_2

Détermination du coefficient de transfert (K_La)

La consommation en dioxygène des batchs est calculée à l'aide des courbes de saturation qui permettent de définir le coefficient de transfert (K_La), défini en fonction de la concentration en oxygène : i) au temps initial (C_0) ; ii) au temps t (C_t) ; iii) à saturation (C_s). Il est obtenu par régression linéaire entre $\ln(C_s^* - C_t)$ et la température (T), qui peut s'écrire :

$$\frac{C_s^* - C_t}{C_s^* - C_0} = \exp(-K_La \cdot T)$$

Équation 20

soit

$$\frac{dC}{dt} = K_La \cdot (C_s^* - C_t)$$

Équation 21

avec :

C_s^* = concentration de saturation en dioxygène du milieu (exprimée en mg/L)

C_t = concentration en dioxygène du milieu au temps t (exprimée en mg/L)

C_0 = concentration initiale en dioxygène du milieu (exprimée en mg/L)

T = température du milieu (exprimée en K)

K_La = coefficient de transfert (exprimée en s^{-1}).

Ces courbes représentent l'évolution de la concentration en O₂ d'une suspension de sédiment de concentration identique à celle utilisée pour l'expérience, sans consommation d'O₂ dans le sédiment. Pour cela, l'activité microbologique (biotique) est préalablement inhibée par ajout d'azide de sodium (50 mg/g_{sédiment}) et le sédiment est oxygéné jusqu'à saturation, afin de s'affranchir de la consommation chimique en O₂, puis désaturé avec du N₂.

Le K_{1a} varie en fonction de la température, les courbes de saturation sont réalisées pour chaque échantillons à 1°C et 20°C, afin de calculer le K_{1a} pour chacune de ces températures.

Détermination de la demande chimique et biologique en oxygène du sédiment

Une fois le K_{1a}, déterminé, la demande en oxygène du mélange (eau – sédiment) étudié dans le batch est déterminée pour les deux températures d'incubation.

D'après l'Équation 21, le bilan des quantités d'O₂ consommées par le mélange est déterminée selon :

$$\frac{dM}{dt} = V \cdot [K_1 a \cdot (C_s^* - C_t)]$$

Équation 22

D'où :

$$M = V \cdot K_1 a \int (C_s^* - C_t) dt$$

Équation 23

Avec :

M = bilan massique sur le temps de la consommation en O₂ du mélange (exprimée en mgO₂) selon

Toutefois, dans le mélange, la concentration initiale en O₂ (C_{initial}), et la concentration finale en O₂ (C_{final}) sont différentes. Autrement dit une partie de l'O₂ qui intervient dans le bilan massique du mélange incubé n'est pas consommée par le sédiment mais est lié à des processus de saturation/désaturation du mélange. La quantité d'O₂ engagée dans ces processus est notée O_{2 saturation} est déterminées comme suit :

$$O_{2 \text{ saturation}} = (C_{\text{final}} - C_{\text{initial}}) \cdot V$$

Équation 24

Avec :

O_{2 saturation} = quantité d'O₂ imputable à la saturation/désaturation du mélange (exprimées en mgO₂)

C_{initial} = la concentration en O₂ dans le milieu au temps initial de l'incubation (exprimée en mgO₂/L)

C_{final} = la concentration en O₂ dans le milieu au temps final de l'incubation (exprimée en mgO₂/L)

V = le volume (exprimé en L)

Donc

$$M = O_2 \text{ saturation} + O_2 \text{ sédiment}$$

Équation 25

Avec :

$O_2 \text{ sédiment}$ = quantité d'O₂ consommée par le sédiment (exprimées en mg_{O2})

Pour la mesure de la demande en O₂ d'origine chimique du sédiment, i) à t=0 (état initial) le milieu est désaturé et la concentration en O₂ est nulle, ii) en fin d'expérience (état final), la concentration en en O₂ est égale à la concentration de saturation de l'eau à 0°C.

Donc :

$$O_2 \text{ saturation} = (C_{\text{final}} - C_{\text{initial}}) \cdot V = (C_s^* - C_0) \cdot V = (C_s^*) \cdot V$$

Équation 26

D'après quoi le calcul de la **demande chimique en oxygène**, peut s'écrire :

$$O_2 \text{ chimique} = V \cdot K_1 a \int (C_s^* - C_t) dt - (C_s^*) \cdot V$$

Équation 27

Avec :

$O_2 \text{ chimique}$ = quantité d'O₂ consommée par le sédiment par voie chimique (exprimées en mg_{O2})

De même, pour la mesure de la demande en O₂ d'origine biologique du sédiment, i) à t=0 (état initial) le milieu est saturé et la concentration en O₂ est égale à la concentration de saturation à 20°C ; ii) en fin d'expérience (état final), la concentration en en O₂ est égale à la concentration au temps t.

Donc :

$$O_2 \text{ saturation} = (C_{\text{final}} - C_{\text{initial}}) \cdot V = (C_t - C_s^*) \cdot V$$

Équation 28

D'après quoi le calcul de la **demande biologique en oxygène** peut s'écrire :

$$O_2 \text{ biologique} = V \cdot K_1 a \int (C_s^* - C_t) dt - (C_t - C_s^*) \cdot V$$

Équation 29

$O_2 \text{ biologique}$ = quantité d'O₂ consommée par le sédiment par voie biologique (exprimées en mg_{O2})

II.1.4.3. Incubation du sédiment en condition anaérobie

II.1.4.3.1. Mise en œuvre des BMP (potentiel méthane biochimique)

L'évolution du sédiment en conditions anaérobie, en l'absence d'oxygène, peut s'effectuer selon différentes évolutions telles que la fermentation ou la méthanisation. L'occurrence de ces voies peut notamment être déterminée par le pH. Dans notre cas, l'incubation anaérobie vise à étudier la voie méthanogène qui intervient dans une gamme de pH comprise entre 6,5 et 9,0 (Moletta 2015). La méthanisation est réalisée par des bactéries méthanogènes (dont les archeobactéries) qui dégradent la MO pour former du biogaz, principalement composé de dioxyde de carbone (CO_2) et de méthane (CH_4). La production de CH_4 est estimée en réalisant des tests de potentiel CH_4 (Biochemical Methane Potential ou BMP) qui consistent à incuber l'échantillon en conditions optimales, sous conditions anaérobies et contrôlées, pour mesurer la quantité de CH_4 produite au cours du temps, comme illustré à la Figure 36.

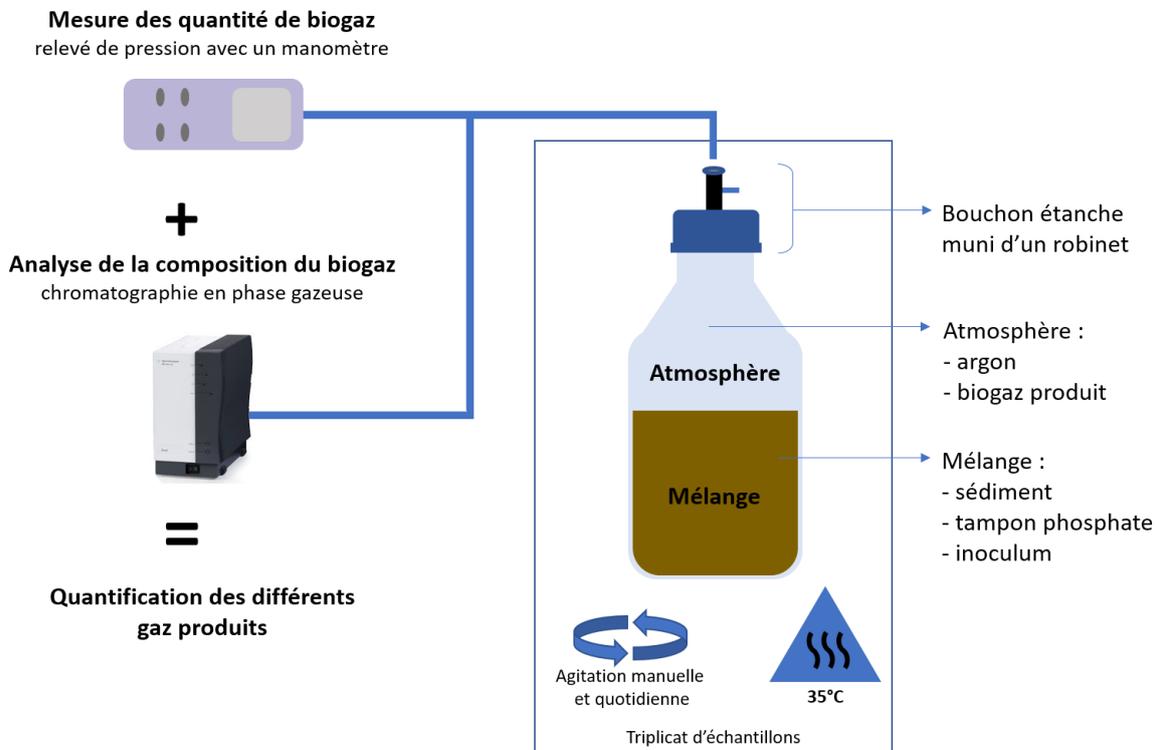


Figure 36 : Système expérimental utilisé pour déterminer le potentiel de production en biogaz.

Les BMP sont préparés sous atmosphère inerte d'argon. Dans des flacons étanches de 300 mL, entre 5 et 30 g (de sédiment sont introduits et mélangés avec 50 mL de tampon phosphate ($\text{K}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$; 0,4 M ; pH = 7,5), puis le mélange est ajusté à un volume de 150 ou 200 mL avec de l'eau ultra pure désaturée avec de l'argon. Le mélange et l'atmosphère des flacons BMP sont désaturés avec un courant d'argon durant 15 min, puis fermés avec un bouchon étanche muni d'un robinet permettant de récupérer le biogaz pour analyse. L'échantillon est incubé en conditions mésophiles à 35°C, après 12 h les flacons sont dégazés afin d'équilibrer la pression avec la pression atmosphérique (t_0), puis la mesure du potentiel CH_4 débute. Les formulations des BMP, mises en place lors des différentes incubations sont présentées au Tableau 11. Pour chaque échantillon, la mesure du pH et du potentiel red-ox est réalisé en fin

d'incubation pour vérifier que les conditions physico-chimiques des batchs correspondent aux conditions nécessaires à la méthanisation.

Tableau 11 : Récapitulatif des différentes formulations de BMP mises en œuvre durant l'étude de méthanisation.

| Expérience | Masse de sédiment (g) | Volume de solution tampon** (mL) | volume d'ajustement à l'EUP* (mL) | volume d'atmosphère (mL) |
|---------------------------|-----------------------|----------------------------------|-----------------------------------|--------------------------|
| mise au point | 5 | 50 | 100 | 150 |
| | 10 | 50 | 100 | 150 |
| | 20 | 50 | 100 | 150 |
| | 10 | 50 | 150 | 100 |
| | 20 | 50 | 150 | 100 |
| | 30 | 50 | 150 | 100 |
| méthanisation du sédiment | 40 | 50 | 150 | 100 |

EUP* = eau ultra pure

solution tampon** = tampon phosphate (0,4 M ; pH = 7) (KH_2PO_4 0,1 M + Na_2HPO_4 0,25 M)

II.1.4.3.2. Mesure de la quantité et la nature du biogaz

La mesure de production des différents gaz s'effectue en deux temps :

La quantité de biogaz est déterminée, quotidiennement, par mesure de pression. Le mélange gazeux (argon + biogaz) est considéré, dans les conditions de l'expérience, comme répondant à l'équation des gaz parfaits. La quantité de biogaz produite est donc proportionnelle à l'augmentation de pression et calculée d'après la relation suivante :

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

Qui peut s'exprimer sous la forme :

$$n = \frac{(P \cdot V)}{(R \cdot T)}$$

Équation 30

Avec :

P = la pression (exprimée en Pa)

V = le volume (exprimée en m^3)

n = la quantité de gaz (exprimée en mole)

R = la constante des gaz parfaits (exprimée en J/mole/K)

T = la température en (exprimée en K).

La composition du biogaz est mesurée, après 7 et 20 jours d'incubation, en triplicat, par chromatographie en phase gazeuse avec une micro GC 490 Agilent, contrôlée par le logiciel Openlab. Un volume de 10 μ L est prélevé de manière automatique puis injecté et mélangé à un flux d'hélium (gaz vecteur). La séparation des gaz est effectuée sur deux colonnes : i) le dihydrogène (H₂), le dioxygène et l'argon (O₂ + Ar), le diazote (N₂) et le méthane (CH₄) sont séparés avec une colonne capillaire de 5 à 10 \AA 10m MS5A (volume d'injection : 10 μ L, gaz vecteur : hélium ; température = 80°C, pression = 150 kPa), avec un temps de rétention de 25 secondes, 30 secondes, 45 secondes et 60 secondes, respectivement ii) le dioxyde de carbone (CO₂) est séparé par une colonne 10m PPU (volume d'injection : 30 μ L ; gaz vecteur : hélium ; température = 100°C ; pression = 100 kPa), avec un temps de rétention de 40 secondes (Figure 37). Une fois séparés, les gaz sont mesurés par un détecteur à thermo-conduction.

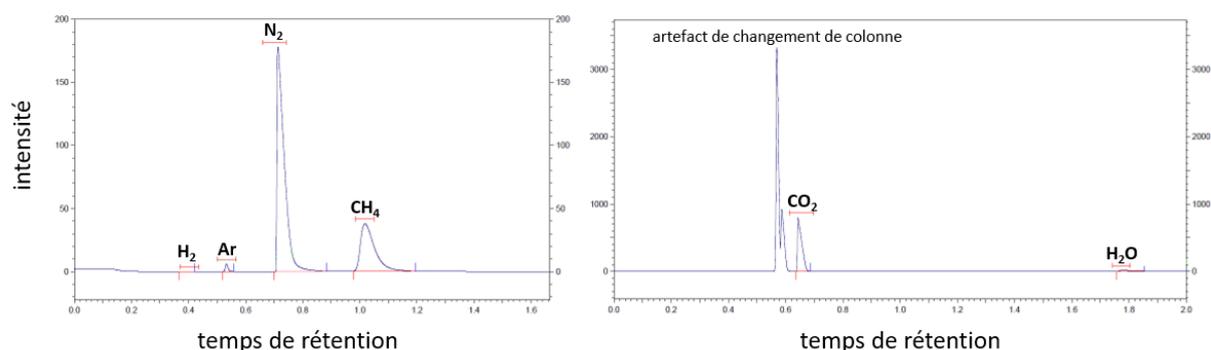


Figure 37 : Exemple de chromatogramme de l'analyse du biogaz, avec les différents gaz séparés, et leurs temps de rétention respectifs.

L'étalonnage de la méthode est réalisé avec différents mélanges de gaz étalon (H₂ = 0,5% ; O₂ = 0,5 ; N₂ = 10% ; CH₄ = 25% ; CO₂ = 10%) et d'argon (Tableau 12). Les courbes d'étalonnage ont un $r^2 > 0,97$.

Tableau 12 : Composition des mélanges de gaz utilisés pour l'étalonnage de la mesure de la composition du biogaz.

| Proportions de mélange | gaz étalon:Ar | 0:100 | 8:29 | 14:86 | 25:75 | 40:60 | 100:0 |
|----------------------------|-----------------|-------|------|-------|-------|-------|-------|
| Composition du mélange (%) | CO ₂ | 0 | 0,8 | 1,4 | 2,5 | 4 | 10 |
| | H ₂ | 0 | 0 | 0,1 | 0,1 | 0,2 | 0,5 |
| | O ₂ | 0 | 0 | 0,1 | 0,1 | 0,2 | 0,5 |
| | N ₂ | 0 | 0,8 | 1,4 | 2,5 | 4 | 10 |
| | CH ₄ | 0 | 1,9 | 3,6 | 6,3 | 10 | 25 |
| | He | 0 | 4,2 | 7,7 | 13,5 | 21,6 | 54 |
| | Ar | 100 | 92,3 | 85,7 | 75 | 60 | 0 |

II.1.5. Méthodes de caractérisation des fractions

II.1.5.1. Analyse élémentaire du carbone et de l'azote

Au cours des études présentées aux chapitres 0 et III.1.3, les quantités de C et N extraites sont déterminées : i) sur les fractions liquides, et mesurées par COT-NT-métrie (Shimadzu TOC-L/TNM-L Series) et ii) sur la fraction particulaire et résiduelle, préalablement rincées, séchées à 40°C, broyées, puis mesurées avec un analyseur élémentaire (ThermoFisher FlashSmart 2000).

Lors de l'étude présentée au chapitre III.1.4 : i) les faibles quantités de C et N extraites à la fraction A, sont mesurées par COT-NT-métrie ; ii) les autres fractions liquides extraites, sont neutralisées, séchées, puis le C et le N sont mesurés par analyse élémentaire.

II.1.5.1.1. Analyse du carbone par COT-métrie et NT-métrie :

La mesure du carbone organique est réalisée sur un échantillon préalablement décarbonaté à pH = 3, puis oxydé à une température de 680°C par thermo-catalyse en CO₂, qui est déshydraté et dosé par un détecteur infrarouge. Les échantillons sont mesurés dans une gamme de mesure comprise entre 1 et 20 mg/L, la limite de détection de l'appareil est de 4 µg/L. La mesure de l'azote total s'effectue par transformation de l'azote à 720°C par thermo-catalyse en NO, qui est ensuite dosée par chimiluminescence. Les échantillons sont mesurés dans une gamme de mesure comprise entre 0,1 et 20 mg/L, la limite de détection de l'appareil est de 5µg/L.

II.1.5.1.2. Protocole d'analyse élémentaire

Le principe de fonctionnement de cette analyse est détaillé au paragraphe II.1.2.2. Cette analyse a permis d'analyser les quantités de C et N extraites durant l'étape densitométrique de l'extraction séquentielle, et dans le résidu d'extraction. Cette méthode a également été employée au chapitre III.1.4 pour déterminer les quantités de C et N extraites durant les étapes d'extraction chimique B à F. Ces phases d'extraction avec un pH basique sont neutralisées avec une solution d'HCl 10 M, afin d'éviter les phénomènes de carbonatation lors du séchage. Un volume équivalent à une masse sèche d'extrait comprise entre 1 et 2 mg est placé dans les nacelles préalablement tarées, séchées à 50°C durant 24h, puis pesées et analysées. La concentration en élément dans l'extrait est calculé selon l'équation suivante :

$$[\text{élément extrait}] = \frac{\% \text{ élément} \cdot \text{masse échantillon}}{\text{volume échantillon}}$$

Équation 31

[élément extrait] = concentration en C ou N (exprimée en mg/L)

% élément = pourcentage massique en C ou N dans d'échantillon sec (exprimée en %)

masse d'échantillon = masse d'échantillon sec analysé (exprimée en mg)

volume d'échantillon = volume d'échantillon placé dans la nacelle (exprimé en mL).

II.1.5.2. Dosage colorimétrique des formes du carbone et de l'azote

II.1.5.2.1. Les sucres totaux

Les sucres totaux sont dosés par la méthode de Dubois (Dubois *et al.* 1956). Mis en contact avec l'acide sulfurique concentré, ils vont subir une hydrolyse des liaisons glycosidiques et se décomposer en oses simples, qui seront déshydratés et cyclisés à 90°C. Les pentoses et hexoses vont être transformés en dérivés furfuraliques qui réagiront avec le phénol pour donner une coloration violette devenant jaune/orange en présence d'acide sulfurique. L'étalonnage est réalisé à l'aide de solutions de glucose (de 20 à 100 mg/L) et l'absorbance est lue à 492 nm (Tableau 13). Il convient de réaliser des témoins pour chaque échantillon afin de s'affranchir de l'absorbance due à leur coloration initiale.

II.1.5.2.2. Les protéines et les phénols

Les protéines et les phénols sont dosés par la méthode de Lowry modifiée (Frølund *et al.* 1996), qui permet de corriger les interférences de mesure, dues respectivement aux groupes phénols et aux acides aminés contenant un cycle aromatique. En effet, pour le dosage des protéines la coloration bleue obtenue par cette méthode est le résultat de deux réactions. La complexation des ions Cu^{2+} avec liaisons peptidiques des protéines formant un complexe bleu dit de Biuret, dont la coloration est accentuée par ajout de réactif de Folin-Ciocalteu (mélange d'acide phosphotungstique et phosphomolybdique). Pour le dosage des phénols le réactif de Folin-Ciocalteu réagit avec les composés aromatiques tels que les phénols et les acides aminés aromatiques pour former un complexe de couleur bleue. L'absorbance due à la concentration des composés s'exprime de la façon suivante :

$$Abs_{[protéine]} = Abs_{[liaison\ peptidique]} = Abs_{[totale]} - Abs_{[phénol\ total]} + Abs_{[phénol\ acide\ aminé]}$$

Équation 32

$$Abs_{[phénol]} = Abs_{[phénol\ total]} - Abs_{[phénol\ acide\ aminé]}$$

Équation 33

ainsi on a :

$$DO_{protéine} = 1,25 \cdot (A_1 - A_2)$$

Équation 34

$$DO_{phénol} = A_2 - 0,2 \cdot DO_{protéine}$$

Équation 35

$Abs_{[x]}$ = l'absorbance imputable au composé x

A_1 = l'absorbance du dosage des protéines en présence de CuSO_4

A_2 = l'absorbance du dosage des phénols en absence de CuSO_4

DO_x = densité optique du composé x.

Une gamme étalon pour le dosage des protéines est réalisée à partir de Sérum d'Albumine Bovine (SAB) à 200 mg/L entre 40 et 200 mg/L, une gamme étalon pour le dosage des phénols est réalisée avec de l'acide gallique à 250 mg/L entre 50 et 250 mg/L. L'absorbance est lue au

spectrophotomètre à 650 nm (Tableau 13). Il convient de réaliser des témoins pour chaque échantillon afin de s'affranchir de l'absorbance due à leur coloration initiale.

II.1.5.2.3. Les acides aminés

Le dosage des acides aminés est réalisé par dosage à la ninhydrine (Saladin *et al.* 2003 ; Bonet *et al.* 2016). Les acides α aminés, à pH 4-8 à 100°C pendant 15 min, libèrent un groupement NH_2 qui réagit avec la solution de ninhydrine (1 g de ninhydrine et 4 mL d'une solution d'acide ascorbique à 1 mg/mL dans 100 mL de méthylcellosolve) pour former un composé coloré pourpre. La coloration produite, est mesurée dans une gamme de mesure de 7 à 40 $\mu\text{g}_{\text{N-acide aminé}}/\text{L}$ proportionnelle à la concentration en acide aminé et en ion ammonium, elle est lue au spectrophotomètre à 570 nm. Il convient de réaliser des témoins pour chaque échantillon afin de s'affranchir de l'absorbance due à leur coloration initiale. La concentration en acides aminés est calculée de la façon suivante :

$$[N - \text{acide aminé}]_{\text{réel}} = [N - \text{acide aminé}]_{\text{ninhydrine}} - [N - \text{NH}_4^+]$$

Équation 36

$[N\text{-acides aminés}]_{\text{réelle}} =$ la concentration d'azote issu des acides aminés (exprimée en $\text{mg}_\text{N}/\text{L}$)

$[N\text{-acides aminés}]_{\text{ninhydrine}} =$ la concentration d'azote, mesurée par la méthode ninhydrine, issu des acides aminés (exprimée en $\text{mg}_\text{N}/\text{L}$)

$[N\text{-NH}_4^+] =$ concentration en azote ammoniacal (exprimée en $\text{mg}_\text{N}/\text{L}$).

II.1.5.2.4. Les ions ammoniums

Les ions ammoniums ont été dosés par la méthode de Nessler (Tableau 13), dont le réactif réagit en condition alcaline avec les ions NH_4^+ pour donner du dimercurammonium, formant une coloration brun/orange. Pour cela, 2,5 mL d'échantillon et 0,5 mL de réactifs sont mélangés, reposé 1 minute, puis l'absorbance est lue à 420 nm dans une gamme de mesure comprise entre 0,02 et 2,50 mg/L. Il convient de réaliser des témoins pour chaque échantillon afin de s'affranchir de l'absorbance due à leur coloration initiale.

II.1.5.2.5. Les ions nitrates et nitrites

Les ions NO_x (nitrates et nitrites) sont dosés, à partir de à partir de 0,5 mL d'échantillons, par réaction de diazotation, d'après la norme Québécoise MA.300-NO320. Ils sont réduits en NO_2 par l'intermédiaire de 0,5 mL d'échantillon et 0,5 mL de sulfate d'hydrazine 0,06M, en milieu alcalin pH \approx 12 (2 mL de solution NaOH 0,25 M). Les nitrites ainsi formés vont alors réagir avec la sulfanilamide (0,5 mL de réactif de diazotation), pour former un composé diazoïque en milieu acide pH = 1, qui va réagir avec le dihydrochlorure de N-1-naphthyléthylènediamine pour former un composé violet. Deux gammes étalons sont réalisées à partir d'une solution de NaNO_2 à 6 mg/L et d'une solution de NaNO_3 à 8 mg/L pour le dosage des NO_x , afin de s'assurer de la réduction des nitrates en nitrites, les résultats sont exprimés en $\text{mg}_{\text{équivalent azote}}$). L'absorbance est lue à 550 nm. Il convient de réaliser des témoins pour chaque échantillon afin de s'affranchir de l'absorbance due à leur coloration initiale.

II.1.5.3. Dosage des anions par chromatographie ionique

Certains composés anioniques, impliqués dans les processus biologiques, peuvent servir d'indicateurs sur l'activité métabolique des microorganismes du milieu. Parmi ces anions, NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} interviennent dans les métabolismes. Les concentrations en anions dissous dans l'eau interstitielle du sédiment sont mesurées par chromatographie ionique (930 Compact IC Flex, Metrohm), sur des échantillons centrifugés dont le surnageant est filtré à $0,45 \mu\text{m}$ avec des filtres en acétate de cellulose (Amran *et al.* 1993) et le filtrat est congelé jusqu'à analyse.

II.1.5.4. Dosage spectrophotométrique des métaux dissous

Les échantillons sont préparés par centrifugation (15 min, 10000 g) du sédiment, et les mesures réalisées sur le surnageant. Les métaux analysés sont donc mesurés dans l'eau interstitielle.

La mesure des métaux dissous a été réalisée par méthode Hach pour déterminer les concentrations en fer et en manganèse (Tableau 13). Pour chacun de ces éléments, nous avons déterminé la quantité totale d'élément dissous (méthode Hach 8008 et 8149, respectivement), ainsi que la quantité d'éléments réduits (méthode Hach 8146 et 8149), dans une gamme de mesures comprise entre 0,02 et 3,00 mg/L pour le fer et entre 0,006 et 0,700 mg/L pour le manganèse. La concentration en éléments présents sous forme oxydée, exprimée en mg/L, est alors déterminée d'après l'équation suivante :

$$[\text{Métal}_{\text{oxydé}}] = [\text{Métal}_{\text{total}}] - [\text{Métal}_{\text{réduit}}]$$

Équation 37

$[\text{Métal}_{\text{oxydé}}]$ = concentration en métal sous forme oxydée (exprimée en mg/L)

$[\text{Métal}_{\text{total}}]$ = concentration totale en métal (exprimée en mg/L)

$[\text{Métal}_{\text{réduit}}]$ = concentration en métal sous forme réduite (exprimée en mg/L).

Le dosage de ces espèces métalliques, repose sur des réactions colorimétriques de leurs formes réduites. Ainsi, pour le dosage du fer total ou du manganèse total, ces espèces sont réduites sous la forme Fe^{2+} et Mn^{2+} (respectivement avec l'hydroxylamine et l'acide ascorbique). Les ions Fe^{2+} vont former en présence de 1,10-phenantroline un complexe orangé dont l'absorbance est lue à 520 nm. Le Mn^{2+} va pour sa part, réagir avec le 1-(2-pyridylazo)-2-naphtol (PAN) pour former un complexe orangé dont l'absorbance est lue à 560 nm. Les dosages du Fe et Mn réduits sont réalisés selon le même principe, sans l'étape de réduction. Ces mesures sont réalisées en duplicat. Il convient de réaliser des témoins pour chaque échantillon afin de s'affranchir de l'absorbance due à leur coloration initiale.

II.1.5.5. Analyse par spectrofluorimétrie

L'analyse spectrofluorimétrique 3D est couramment utilisée pour différencier et suivre l'évolution de la MO dissoute dans les matrices complexes naturelles (Coble *et al.* 2014 ; Carstea *et al.* 2016). Cette technique permet de caractériser la MO, en fonction de la fluorescence caractéristique des fluorophores impliqués. Dans le cas de la MO naturelle, ces fluorophores sont principalement des systèmes conjugués, généralement des cycles aromatiques (Coble *et al.* 2014). Ces fluorophores sont des composés qui vont absorber certaines longueurs d'onde (longueurs d'onde d'excitation) pour passer d'un état stable (S_0) à un état excité (S_1). Lors de leur retour à l'état stable, ces molécules vont fluorescer et émettre

un rayonnement à une longueur d'onde particulière (longueur d'onde d'émission). L'analyse de la MO par spectrofluorimétrie 3D, consiste à enregistrer, sur des intervalles de longueurs d'onde définies, l'intensité du rayonnement d'émission en fonction de la longueur d'onde d'excitation. Ces mesures permettent de construire des matrices d'excitation-émission de fluorescence (MEEF).

Les MEEF ont été acquises sur des fractions de MO dissoutes à l'aide d'un spectrofluorimètre (Shimadzu RF 5301pc), contrôlé par l'interface Panorama. L'acquisition des MEEF, est réalisée à des longueur d'onde d'excitation de 220 à 400 nm, par pas de 5 nm, et à des longueurs d'onde d'excitation de 250 à 550 nm, par pas de 1 nm. Malgré les travaux de Chen *et al.* (2003), qui observent que des différences mineures entre la MO naturelle dissoute à pH = 3,0 et pH = 8,0, la fluorescence de la MO a été mesurée à pH = 7,0, en utilisant un tampon de phosphate de sodium ($\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$; 0,1 M ; pH = 7,0) sur des échantillons dilués, jusqu'à ce que l'intensité de l'émission de fluorescence ne dépasse pas 1 000 UA. La stabilité de l'intensité lumineuse émise par la lampe a été vérifiée par mesures de spectrofluorimétrie d'une solution de sulfate de quinine (1 $\mu\text{g/L}$), aucun changement n'a été observé au long de l'étude.

L'interprétation des MEEF, par la position et l'intensité des pics de fluorescence, permettent de différencier le type de MO et de quantifier de façon relative ces composés (Chen *et al.* 2003 ; Park et Snyder 2018 ; Wasswa *et al.* 2019). Il existe plusieurs manières d'interpréter la nature des fluorophores en fonction de leur position sur la MEEF. Il est notamment possible d'associer des pics à un type de molécules. Dans ce cas, l'aire du pic, proportionnelle à la concentration du composé, permet d'en déterminer les quantités (Figure 38). Une autre méthode consiste à diviser la MEEF en cinq régions (nommées de I à V) qui sont associées à un type de MO. Les régions I, II et IV, qui composent la partie de la MEEF de longueur d'onde d'émission inférieure à 380 nm, correspondent à de la MO fraîche de type protéique. Le reste de la MEEF, pour les longueurs d'onde supérieures à 380 nm, est divisé en deux régions correspondant à la MO polycyclisée. La littérature différencie la région III associée aux acides fulviques et la région V associée aux acides humiques (Figure 38).

Dans notre cas, l'interprétation spectrofluorimétrique a été effectuée en déterminant l'intensité de la fluorescence de la MO, pour une émission de longueur d'onde > 380 nm, calculée par unité de carbone. Différents traitements ont été effectués afin de recouper les résultats et de confirmer leur efficacité. Les MEEF ont été traitées par déconvolution PARAFAC à composantes bidirectionnelles, exécutée sur Matlab© à l'aide de l'application PROGMEEF avec limitation de la diffusion Rayleigh et Raman par un traitement mathématique (Zepp *et al.* 2004), pour déterminer l'intensité intégrée des composantes avec un seuil de longueur d'onde d'émission de 380 nm.

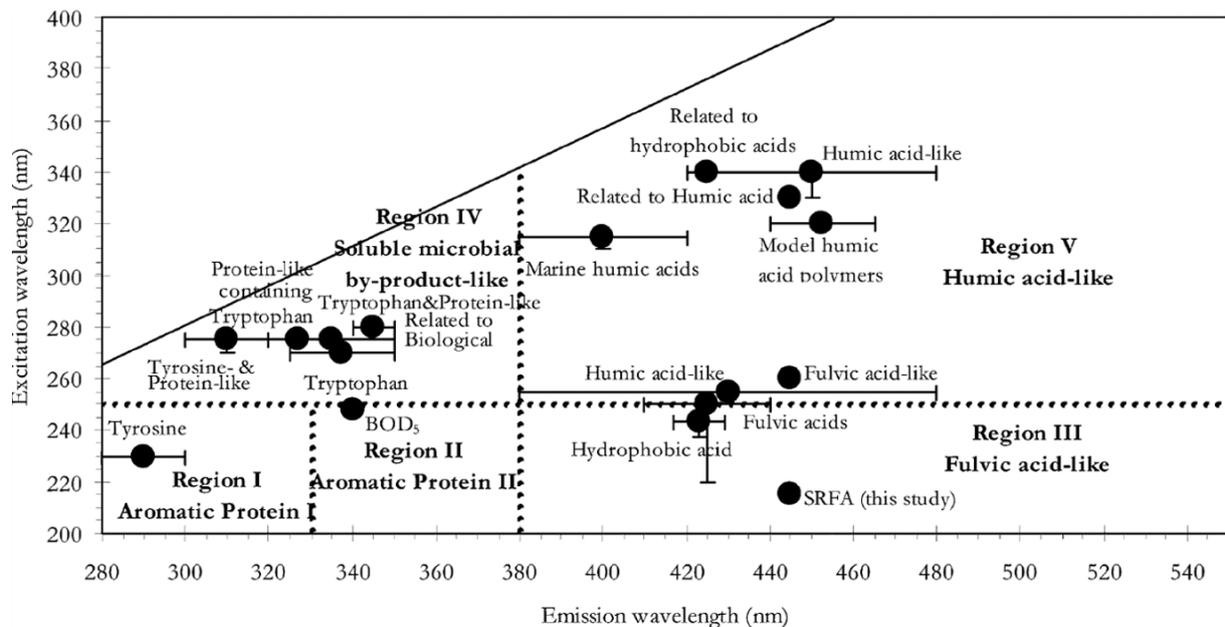


Figure 38 : Position sur la MEEF, des différents pics, et régions, caractéristiques de la MO naturelle. Position du maxima des pics par des points, division de la MEEF en 5 régions séparées par des lignes en pointillé (extrait de Chen *et al.* 2003).

II.1.5.6. Analyse par chromatographie d'exclusion stérique

Les travaux de synthèse de Schmidt *et al.* (2011) mettent en avant le risque de transformation de la MO engendrée par certains solvants d'extraction. Afin de s'assurer que les conditions d'extraction n'engendrent pas l'hydrolyse de la MO, leur impact sur certaines molécules polymérisées susceptibles d'être hydrolysées et représentatives de la MO naturelle comme l'amidon (liaison α 1-4), la cellulose (liaison β 1-4) a été mesurée. Pour cela ces composés sont placés dans les conditions les plus contraignantes de l'extraction séquentielle (NaOH ; 0,1 M) et l'évolution de leur taille est analysée par HPSEC afin de mettre en avant une éventuelle dépolymérisation de ces molécules. La chromatographie d'exclusion stérique à haute performance (HPSEC) permet de séparer les molécules d'un échantillon en fonction de leur taille, et suivre l'évolution des processus de polymérisation/dépolymérisation, tels que l'hydrolyse sur la MO.

L'acquisition de la taille et l'encombrement stérique des molécules est effectuée avec un chromatographe Merck Hitachi LA Chrom et équipé d'une colonne Agilent Bio SEC 100Å, couplée à un réseau de diodes de détection à 210 nm (Hitachi L7455). La phase mobile, solution de NaH_2PO_4 (25 mM), Na_2HPO_4 (25 mM) et NaCl (15 mM), ajustée à pH = 7,0 et filtrée à 0,22 μm avec un filtre en nitrate de cellulose (Sartorius) puis dégazée avant utilisation. 100 μL de solution de glucides sont injectés dans le système et élués à un débit constant de 1 mL/min. Le volume total de perméation de la colonne, estimé en utilisant une solution NaN_3 (0.25% v/v) est défini à 12 mL (Rouwane *et al.* 2017). La colonne a une plage théorique de séparation des protéines, selon leur poids moléculaire, comprise entre 100 Da et 100 kDa. L'empreinte des solutions glucidiques est réalisée, avant et après traitement au NaOH 0,1 M pendant 24 h).

II.1.6. Méthodes de mesure de l'activité microbiologique

Les mesures de l'activité microbiologique ont été réalisées par deux biomarqueurs permettant de déterminer l'activité hydrolytique et l'activité méthanogène des micro-organismes.

II.1.6.1. Mesure de l'indice d'activité hydrolytique

Cette mesure est employée lors des études de la sous-partie III.2, afin de suivre l'activité microbiologique du sédiment au cours de son évolution sous différentes conditions.

L'hydrolyse des polymères de MO est une étape préliminaire du métabolisme des micro-organismes hétérotrophes (Riffaldi *et al.* 1996). Cette activité est déterminée en mesurant l'hydrolyse de la fluoriscéine diacétate (FDA), préalablement ajoutée, transformée en fluoriscéine sous l'action d'enzymes hydrolytiques (Schnurer et Roswall 1982 ; Adam et Duncan 2001).

Pour la mesure, 5 mL d'échantillon, 5 mL de tampon phosphate pH = 7,0 (0,1 M) et 50 μ L d'une solution de fluoriscéine diacétate dans l'acétone (2 mg/ml), sont mis en contact et agités durant 1 h (100 rpm, 20°C). Afin de stopper l'activité hydrolytique, nous ajoutons 10 mL d'une solution chloroforme:méthanol (2:1), le mélange est agité puis centrifugé (10000 g, 5 min). La concentration en fluoriscéine, dans le surnageant, est mesurée par spectrophotométrie à 490 nm (Battin 1997 ; Adam et Duncan 2001 ; Green *et al.* 2006). Ces mesures sont réalisées en triplicat, et des témoins sont réalisés pour chaque échantillon afin de s'affranchir de l'absorbance due à leur coloration initiale.

II.1.6.2. Mesure de l'indice d'activité méthanogène

En condition anaérobie, la dégradation de la MO peut s'effectuer selon la voie méthanogène qui représente la principale voie de production de CH₄. La méthanisation de la MO comporte différentes étapes métaboliques. Lors de la dernière étape, la méthanogenèse, les intermédiaires métaboliques comme le CO₂ et l'acétate sont transformés en CH₄. Cette étape de transformation fait intervenir le cofacteur F₄₂₀ (coF₄₂₀). L'activité méthanogène est proportionnelle à la concentration en coF₄₂₀, qui intervient lors de la méthanogenèse. De nombreuses études utilisent ce coenzyme comme biomarqueur pour la mesure du pouvoir méthanogène d'une matrice. Par exemple dans le cas des boues digérées de station de traitement des eaux usées (Delafontaine *et al.* 1979). Le coenzyme (coF₄₂₀) est dosé, en triplicat, d'après la méthode présentée dans l'étude de Delafontaine *et al.* (1979).

Dans le cadre de ces travaux, la mesure est réalisée sur 10 mL d'échantillon, chauffés 10 minutes à 100°C, pour entraîner la lyse des cellules microbiennes, et extraire le coF₄₂₀ du sédiment vers la phase aqueuse. Puis l'échantillon est centrifugé (10000 g, 10 min, 4°C) et 5 mL de surnageant sont mélangés avec 15 mL d'une solution de KOH 0,1 M dans un mélange isopropanol:eau (3:1), qui permet de stabiliser et révéler le cofacteur. La concentration en coF₄₂₀ est mesurée par spectrofluorimétrie ($\lambda_{\text{excitation}} = 425 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{émission}} = 472 \text{ nm}$). Si la concentration de l'échantillon est supérieur à l'intervalle de mesure, ce dernier est dilué avec un mélange isopropanol:eau (3:1).

Tableau 13 : Récapitulatif des méthodes de dosages spectroscopiques utilisées.

| Espèces dosées | Plage de mesure (mg L ⁻¹) | Type d'analyse | Longueur d'onde (nm) | Réactifs utilisés | Standards | Méthode |
|------------------------------------|--|---------------------|----------------------------------|--|--|-------------------------------------|
| Carbohydrates | 20 – 100 | spectrophotométrie | 492 | acide sulfurique 95% phénol 5% (m/m) | Glucose (pure, Recaptur Prolabo) | Dubois <i>et al.</i> (1956) |
| Protéines | 40 – 200 | spectrophotométrie | 650 | réactif de Folin-Ciocalteu sulfate de cuivre 0,5% (m/m) | Sérum Albimino Bovin (96%, Sigma Aldrich) | Frølund <i>et al.</i> (1996) |
| Phénols | 40 – 200 | | 650 | réactif de Folin-Ciocalteu | Acide Galique (Sigma Aldrich) | |
| N-NH₃ | 0,02 – 2,50 | spectrophotométrie | 425 | réactif de Nessler | | kit Hach |
| N-amin acid | 7.10 ⁻³ – 40.10 ⁻³ | spectrophotométrie | 570 | réactif à la ninhydrine Solution de TCA 10% Tampon citrate 0,2M (pH = 4,6) | Alanine (99%, Fulka) | Saladin <i>et al.</i> (2003) |
| N-NOx | 0,02 - 2,00 | spectrophotométrie | 540 | sulfate d'hydrazine 0,06 M réactif de diazotation | NaNO ₂ (> 97%, Sigma Aldrich) ; NaNO ₃ (> 99%, Sigma Aldrich) | norme : MA. 300-NO3 2.0 (CEAEQ*) |
| Manganèse (Mn²⁺) | 0,006 - 0,700 | spectrophotométrie | 560 | 1-(2-pyridylazo)-2-naphtol | | kit Hach |
| Manganèse total | 0,006 - 0,700 | spectrophotométrie | 560 | acide ascorbique 1-(2-pyridylazo)-2-naphtol | | kit Hach |
| Fer (Fe²⁺) | 0,02 - 3,00 | spectrophotométrie | 520 | 1,10phenanthroline | | kit Hach |
| Fer total | 0,02 - 3,00 | spectrophotométrie | 520 | hydroxylamine 1,10phenanthroline | | kit Hach |
| FDA | | spectrophotométrie | 490 | solution de FDA 2mg/L chloroforme : méthanol 2:1 | | Adam et Duncan (2001) |
| Coenzyme F420 | | spectrofluorimétrie | excitation 425 ; émission 470 | isopropanol:eau (3:1) | | Delafontaine <i>et al.</i> (1979) |

CEAEQ* = Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec

Sous-partie II.2

Matériel

II.2. Matériel : Produits et appareillage

Les produits et l'appareillage utilisés afin de réaliser les expériences sont répertoriés ci-dessous.

II.2.1. Les produits

Le Tableau 14, reprend les caractéristiques des produits utilisés pour réaliser les différentes manipulations.

Tableau 14 : Liste des différents produits utilisés pour les expériences.

| Produits | Fournisseurs | Pureté |
|----------------------------------|---------------------|---------------|
| sulfate de potassium | Carlo Erba | 99.00% |
| teraborate de sodium décahydraté | Sigma-Aldrich | 99.50% |
| pyrophosphate de sodium | Alfa Asear | 98% |
| hydroxide de sodium | Carlo Erba | 99% |
| acide sulfurique | Carlo Erba | 96% |
| dithionite de sodium | Fisher | 85% |
| hydrogenophosphate di-sodium | Carlo Erba | 99% |
| di-hydrogenophosphate sodium | Sigma-Aldrich | 99% |
| hydrogenophosphate di-potassium | Carlo Erba | 98% |
| di-hydrogenophosphate potassium | Normapur | 99.70% |
| méthanol | Carlo Erba | 99.90% |
| chloroforme | Carlo Erba | 99% |
| fluoriscéine di-acetate | Sigma Aldrich | |
| propan-2-ol (isopropanol) | Carlo Erba | 99% |
| réactif de Folin-Ciocalteu 2 N | Fluka | |
| tartrate de sodium/potassium | Sigma Aldrich | 99% |
| sulfate de cuivre | Sigma Aldrich | 99% |
| réactif de Nessler | | |
| chlorure de sodium | Prolabo | 99.00% |
| chlorure d'ammonium | VWR | 99% |
| acide sulfurique | Carlo Erba | 96% |
| acide chlorydrique | Carlo Erba | 37% |
| nitrate de sodium | Sigma Aldrich | 99% |
| nitrite de sodium | Sigma Aldrich | 97% |
| alanine | Fulka | 99% |
| cellulose | Sigma Aldrich | pur |
| amidon | Prolabo | pur |
| phénol | | |
| sulfate d'hydrazine | Sigma Aldrich | 99% |

II.2.2. L'appareillage

Le Tableau 15, ci-dessous, répertorie le matériel employé à chacune des expériences.

Tableau 15 : Liste des différents appareils utilisés pour réaliser les manipulations.

| Manipulation | Appareil utilisé |
|---|--|
| Prélèvement | benne eckman |
| Préparation | Tamiseuse Retsch AS TAP basic digit control |
| | tamis 2 mm acier inoxydable Gilson |
| | tamis 2 mm synthétique Gilson |
| Masse sèche masse volatile sèche | balance de précision Pioneer, Ohaus |
| | Etuve Air Concept, Firlabo |
| | Four à moufle B150, Nabertherm |
| Granulométrie | tamis 1 mm acier inoxydable Gilson |
| | Granulomètre laser Mastersizer 3000, Malvern |
| Broyage | Broyeur à billes, Mini-broyeur PULVERISETTE 23, Fritsch |
| Analyse élémentaire | Flash Samart 2000, Thermo Scientific |
| Lyophilisation | Lyophilisateur Cryotec |
| Fluorescence à rayons X | spectromètre SPECTRO XEPOS |
| Diffraction des rayons X | Bruker D8 Advance Serie II |
| Extraction séquentielle physico-chimique | Agitateur horizontal SM 30-control, Edmund Bühler GmbH |
| | Centrifugeuse Heraeus Multifuge X3 FR |
| | pot de centrifugation Nalgène 250mL |
| | pot de centrifugation Falcon 50mL |
| | canne à ultrason |
| | agitateur multirotator PTR-35, Grant-bio |
| COT | Analyseur de carbone organique et d'azote total TOC-L/TNM-L Series, Shimadzu |
| Spectrofluorimétrie | Spectrofluorimètre 3D RF-5301 PC, Shimadzu |
| | Logiciel Panorama fluorescence 2.1 |
| Demande en O₂ du sédiment | Agitateur mécanique Eurostar 20 digital, Ika |
| | sonde multiparamètre Ysi |
| | Sonde oxymétrique FireSting |
| | Analyseur d'eau multiparamètres HQ30D, Hach |
| Demande biologique en oxygène | Système DBO Oxytop®, WTW |
| | Enceinte thermostatée T6 606/3-i, WTW |
| | Agitateur magnétique Oxytop IS 12, WTW |
| | Agitateurs magnétiques à induction |
| FDA | Agitateur orbital KS 501 digital, Ika |
| | Spectrophotomètre Dr Lange CADAS 50S |
| Potentiel Méthane | Etuve Air Concept, Firlabo |
| | Manomètre Cole-Palmer |
| | Micro GC 490 Agilent |
| Dosages colorimétriques | Bain Marie agitant Memmert WNB 22 |
| | Spectrophotomètre Dr Lange CADAS 50S |
| | Spectromètre Hach DR 2700 |
| Dosage des anions | Metrohm 930 Compact IC Flex |

Partie III

Résultats

Sous-partie III.1

Caractérisation de la matière organique
des sédiments et impact sur sa
biodégradabilité

Partie III. Résultats

III.1. Caractérisation de la matière organique des sédiments et impact sur sa biodégradabilité

III.1.1. Introduction

Depuis le début des années 2000, les schémas d'organisation de la MO au sein des matrices organo-minérales ont été reconsidérés. Une partie de la MO, alors considérée comme « humique » ou « fulvique » et décrite comme des « polymères aromatiques », a été réévaluée comme étant notamment composée de monomères en interactions les uns avec les autres. Cette remise en question de la nature des matières humiques s'est également accompagnée de nouveaux modèles pour décrire les processus de stabilisation de la MO au sein des matrices organo-minérales. Dans ce contexte, les interactions entre la MO et la matrice sont apparues comme étant un paramètre majeur contrôlant la stabilité et l'organisation de la MO dans ces matrices. Ces éléments permettent également de supposer que certains types de MO pourraient générer des interactions, caractéristiques de leur forme biochimique, avec la matrice organo-minérale menant à une distribution spécifique de cette MO.

Les études sur le sujet sont généralement réalisées sur des échantillons de sol, et peu s'intéressent à cet aspect de la MO dans les sédiments lacustres en contexte de diagenèse précoce. La MO sédimentaire est habituellement caractérisée par le biais d'analyses, soit in situ (sur le matériau brut), soit ex situ (à l'aide d'extractions ciblées). Les études sur la MO des sédiments lacustres sont peu nombreuses, et la majeure partie d'entre elles (ex situ) déterminent la nature de la MO en fonction du solvant d'extraction utilisé et ne caractérisent pas la nature biochimique de la matière qui conditionne sa réactivité. D'ailleurs, la composition et l'organisation de l'azote au sein des matrices de sédiments lacustres sont également mal renseignés. La plupart des informations à ce sujet se basent sur l'analyse de l'azote total, qui ne constitue pas une analyse suffisamment fine pour caractériser la dynamique et le rôle de l'azote dans ces matrices (Purvaja *et al.* 2008). Cet intérêt à caractériser les formes biochimiques de l'azote dans le sédiment est d'autant plus grand que les études de Elser *et al.* (2007) mettent en évidence un comportement spécifique de l'azote dans ces matrices, différent de celui observé dans d'autres matrices organo-minérales.

De plus, ces sédiments de retenues, avec de fortes teneurs en MO (jusqu'à 20%), constituent des réservoirs de carbone importants, mais sont également un lieu de transformation du carbone. En milieu aérobie et en conditions microbiennes optimales, le C organique (C_{org}) est minéralisé selon l'équation de base : $C_{org} + O_2 \rightarrow CO_2$. Du fait de cette évolution, les sédiments des retenues constituent des zones de flux de carbone importantes vers la colonne d'eau et l'atmosphère. Or, un faible pourcentage du C organique présent dans un sol ou un sédiment, est minéralisé. Les connaissances sur la dynamique de la MO au sein des matrices organo-minérales, notamment appliquées aux sols et sédiments marins, restent incomplètes.

L'objectif des travaux présentés va consister à confronter la nature de la MO, sa biodégradabilité et son interaction avec la matrice, afin de mettre en avant les facteurs déterminant son évolution. Les résultats de ces travaux sont présentés en trois chapitres : les deux premiers sont présentés sous forme d'articles soumis (chapitre 1) ou accepté (chapitre 2) et sont rédigés en anglais ; le troisième chapitre est rédigé en français.

Le premier chapitre vise à renseigner les formes et la nature biochimique du C et de l'azote qui composent le sédiment lacustre. Ces analyses seront menées sur des extraits de MO du

sédiment présentant des degrés d'interaction différents avec la matrice. Cette caractérisation permettra de décrire plus finement la répartition de la MO dans le sédiment et aura pour objectifs d'étudier le lien entre nature et agencement de la MO. Pour cela, nous adapterons et appliquerons une méthode permettant d'étudier l'organisation de la MO au sein de matrices sédimentaires. L'organisation de la MO, étudiée en fonction de sa nature et de ses interactions avec la matrice, sera menée en appliquant une méthode d'extraction physico-chimique séquentielle. Cette méthode, adaptée à partir d'une méthode existante pour le sol, permet d'extraire successivement de la matière de plus en plus fortement liée à la matrice sédimentaire et traduit différents niveaux d'organisation de la MO. Ensuite cette méthode d'extraction a été couplée à différentes techniques d'analyses, permettant de caractériser la MO après chaque étape d'extraction. Ces différentes analyses permettent, d'une part, de déterminer la nature biochimique du C selon quatre familles représentatives de la MO naturelle, les phénols, les carbohydrates, les protéines et les acides aminés. D'autre part, les différentes formes de l'azote qui compose le sédiment peuvent être identifiées, en se basant sur ses principales formes dans l'environnement, à savoir les oxydes d'azote (NO_x), l'ammonium, les acides aminés et les protéines. De plus, la nature de la MO extraite lors des différentes étapes, a été caractérisée par spectrofluorimétrie, méthode couramment utilisée pour caractériser la MO naturelle dissoute. Cette étude a fait l'objet d'un article scientifique intitulé « Organization of nitrogen and carbon in lacustrine sediment: A sequential extraction approach » soumis au journal « Journal of soils and sediments ».

Le second chapitre de cette restitution est constitué d'une étude portant sur le lien entre les interactions de la MO avec la matrice et son caractère bio dégradable. En effet, de nombreux travaux portant sur les sols, mettent en lumière la prépondérance du facteur de « bioaccessibilité » sur celui de « biodisponibilité » dans les mécanismes de stabilisation de la MO (Schmidt *et al.* 2011 ; Lehmann et Kleber 2015). Cependant, aucune étude ne démontre cette hypothèse en mesurant directement la biodégradabilité de la MO par sa demande biologique en oxygène, et ce pour des fractions dont la bioaccessibilité diffère. De plus, il n'existe pas d'étude à ce sujet concernant les matrices sédimentaires en milieu lacustres. Au cours de ce travail nous nous proposons de déterminer l'importance de : i) la nature de la MO sur sa biodisponibilité (ie caractère biodégradable) ; et ii) l'accessibilité de la MO sur sa biodisponibilité (ie caractère bioaccessible). Les dynamiques de dégradation de différents groupes de MO, connues pour présenter des différences selon leur origine seront étudiés. Cette étude a fait l'objet d'un article scientifique intitulé « Impact of the nature of organic matter and/or its organo-mineral interaction on microbial activity in dam sediment » publié dans le journal *Journal of Soils and Sediments*.

Au cours du troisième chapitre de cette sous-partie, nous nous intéresserons à la dynamique de ces différents groupes de MO dans le sédiment brut. Les études précédentes considèrent les groupes de façon indépendante. La dynamique de la MO, abordée à partir des différents groupes, ne permet pas de considérer d'éventuelles interactions entre ces groupes de MO dans le sédiment. Pourtant, dans le sédiment, l'évolution de la MO peut engendrer une réorganisation de celle-ci et les micro-organismes peuvent potentiellement avoir accès à différents groupes en même temps. A cela s'ajoute le fait que la détermination des facteurs de stabilisation de la MO dans ces études, est réalisée en se basant sur l'analyse de l'activité aérobie. Or le sédiment de retenue, peut évoluer en conditions aérobie et anaérobie, et la transposition des résultats entre les deux voies n'est pas évidente. En effet, ces métabolismes présentent des différences d'affinité pour un même substrat (Hansen et Blackburn 1991 ; Agarry *et al.* 2008 ; Shao *et al.* 2013), mais dans les matrices, aux interfaces liquides-solides,

les processus de déstabilisation de la MO par ces différents métabolismes sont peu renseignés. Dans ce contexte, nous avons choisi de suivre les stocks de C et N, et leur distribution au sein du sédiment pour des conditions aérobie et anaérobie. L'objectif de ce travail sera d'une part, d'observer les éventuelles interactions entre les différents groupes de MO du sédiments et d'autre part, de comparer les mécanismes de déstabilisation de la MO.

III.1.2. Organic matter characterization: biochemistry and interactions

III.1.2.1. Introduction

For lacustrine sediments, the main environmental and reuse considerations, such as methanization and microelement release, depend on the evolution in organic matter (OM) (Chen and Hur 2015; Mattei *et al.* 2017; Lima *et al.* 2007). The increase in the number of reservoirs (Zarfl *et al.* 2014), and therefore in the submerged areas and sediment volumes, highlights the importance of resource management (either *in situ* or *ex situ*) and moreover shows the benefit of knowing the factors that control their OM evolution, which in organo-mineral matrices is attributed to OM bioavailability based on potential degradability and accessibility.

Synthetic works on soil have demonstrated that OM degradability depends on the strength of association with the organo-mineral matrix, inducing specific accessibility, and therefore on its organization within these matrices (Lehmann and Kleber 2015; Paul 2016). The organization of the OM in organo-mineral matrices has subsequently been redefined. Many authors explain the matrix organization, from micro to macro scale, using a multilayered structure function of the OM composition and its interactions (Kleber *et al.* 2007; Kögel-Knabner and Amelung 2014). These models determine the OM organization in organo-mineral matrices by its nature and the strength of its interactions (Kleber *et al.* 2007). Among these interactions, the following are proposed: i) weak interactions like hydrogen, electrostatic and electric dipole moment, plus π interactions or Van der Waals interactions; ii) hydrophobic interactions implying non-charged mineral surfaces and/or non-polar OM groups; iii) strong interactions such as ionic interactions, including complexation phenomena (Wershaw 1993; Kögel-Knabner and Amelung 2014; Paul 2016). The type of these interactions determines the OM arrangement in organo-mineral matrices. Direct interactions between the OM and the various mineral surfaces are associated with ionic or hydrophobic mechanism interactions, which depend on the mineral composition. Short-distanced mineral organizations are mainly due to hydrophobic interactions, as caused by: i) hydrophobic, high molecular weight compounds in soils and sediments (Wershaw 1993; Kerré 2016); and ii) lipids of biological origin (Zocatelli *et al.* 2012), which present a high residence time, thus suggesting their role in OM stabilization. A longer mineral organization form determines the potentially accessible OM arrangement and implies ionic bonds (including divalent cation bonding) along with weak interactions (Wershaw 1993; Kleber *et al.* 2007).

However, the models mainly focus on carbonated organic matter (C_{OM}) and not on nitrogenous organic matter (N_{OM}). The distribution and dynamics of the various nitrogen forms in soil and sediment have been poorly documented and understood, despite the increasing level of interest. Nitrogen is usually considered as easy to measure overall and interpreted using the elemental C/N ratio as a main factor of OM catabolism (Roudaut *et al.* 2011; Fanin *et al.* 2013). However, in organo-mineral matrices, nitrogen compounds display a specific reactivity that depends on their nature. Amino acid and proteins, which present functional groups with several properties, imply strong selective interactions with the mineral surface and are capable of generating a covalent reaction such as glycation (Maillard reaction between NH_4^+ group from an amino acid, protein with tannin, phenol or sugar), whereas mineral nitrogen (NH_4^+ , NOx^-) is known to be easily released (Quiquampoix and Burns 2007; Kögel-Knabner and Amelung 2014). This rationale supports the role of nitrogen bioaccessibility on its dynamic, which is in agreement with the Bingham and Cotrufo (2016) study showing that total nitrogen is insufficiently specific to be a pertinent indicator. In addition, in lacustrine sediment, nitrogenous molecules exhibit numerous transformation processes controlling mineralization and fixation,

in constituting a complex and relatively unknown cycling (Schulten and Schnitzer 1998; Purvaja *et al.* 2008; Canfield *et al.* 2010). Lacustrine sediment does indeed present a specific and unexplained nitrogen behavior as a weak relative response of OM biodegradation to nitrogen addition; moreover, this behavior is suspected to necessitate specific storage processes (Elser *et al.* 2007).

Many studies have focused on quantifying OM in marine (Leong and Tanner 1999) and lacustrine sediments (Meyers and Ishiwatary 1995) or on qualifying OM in marine (Meyers and Teranes 2001) and lacustrine sediment (Belzile *et al.* 1997). These works have typically relied on several extractions to separate OM based on: i) physical means (sieving, densitometry) (Dorodnikov *et al.* 2011); ii) chemical means using various solvents to allow distinguishing several pools (< 3) (Belzile *et al.* 1997; Mikutta *et al.* 2006). These works usually present a basic characterization of the OM, contained in the organo-mineral matrices, generally based on C and N elementary analyses. Indeed, many works characterized OM according to the means of extraction (Belzile *et al.* 1997; McLauchlan and Hobbie 2004), with only elementary analysis being conducted. Works looking to/considering the biochemical nature of this OM, for their part, apply a simple/low step fractionation of the OM. Moreover, the spectrofluorimetric OM analysis after a few extractions does not allow determining the chemical nature of the OM within the entire sediment (Coble *et al.* 2014; Carstea *et al.* 2016). Lastly, pyrolysis methods applied directly on the whole/solid matrix can involve chemical recombination (Schulten and Schnitzer 1998).

No study however has focused on the organo-mineral interaction involving OM, such as Lopez-Sangil and Rovira on soil (2013), which depended on 8 solvent extractions. In their study, the authors developed an integrated approach to extracting and fractionating OM from soil based on an increasingly powerful chemical extractant representative of OM interaction strength. By coupling this method with carbon and nitrogen elemental analyses, they were able to determine carbon and nitrogen distribution and the C/N OM ratio based on their arrangement in the soil matrix. Nevertheless, no investigation was performed on the OM chemical structure. In addition, comparison across different studies is difficult, and the assumed selective action of solvents involved in these extractions (considered to act on pH, polarity, specific mineral modification or specific interactions, but for the most part mixed) does not allow experimentally concluding on the type of biochemical family extracted.

The aim of this work is to develop a method allowing to fractionate sharply the several pools constituting the OM of sediment organo-mineral matrices. This method will be analyzed/discussed and used/applied to investigate the processes involved for the OM extraction and to inquire the OM organization in the sediment according to its biochemical nature. To this end, we will compare OM extraction on the basis of its interaction strength relative to the matrix, as well as the composition of the extracted OM composition, by examining both the carbon and nitrogen molecules. The sequential OM extraction method developed for soil (particle size < 20 μm) by Lopez-Sangil and Rovira (2013) will be optimized herein for a lacustrine sediment matrix (particle size < 2 mm). The optimized method will then allow extracting the lacustrine sediment OM vs. its interaction with the organo-mineral matrix. OM fractions will be characterized by quantifying the carbon and nitrogen. Next, we will characterize the chemical nature of the extracted matter using colorimetric assays and, to a lesser extent, 3D spectrofluorimetry. All these characterizations will help better understand OM interactions in the dam sediment.

III.1.2.2. Results and Discussion

III.1.2.2.1. Sample characterization

The sediments studied during this work were sampled on four dam reservoirs in France: Charpal (CPL), Champsanglard (CSG), Saint-Pardoux (SP), and Villefort (VF). These sediments, located in the mid-mountain zone at the head of the watershed, are generally rich in OM. The samples were extracted during November 2017 on superficial underwater sediment, from 0 to 10 cm deep, using a shovel (CPL, SP, VF) or an Eckman grab over a 9 m² area (CSG). The samples were stored at 4°C underwater until sieving (2 mm) and then analyzed. The general characteristics of these sediments are listed in Table 16.

Table 16: Main characteristics and physicochemical characterization of sampled dam reservoir sediments.

| <i>Abbreviation</i> | Charpal CPL | Champsanglard CSG | Saint Pardoux SP | Villefort VF |
|-----------------------------------|-------------------|----------------------|---------------------|-----------------|
| <i>Location</i> | | | | |
| longitude | 3.5632 | 1.8832 | 1.2822 | 3.9251 |
| latitude | 44.6225 | 46.2607 | 46.0472 | 44.463 |
| <i>Global parameters</i> | | | | |
| LOI ^(a) (%) | 18 ± 1 | 18 ± 0 | 20 ± 0 | 12 ± 0 |
| pH (H ₂ O) | 6.7 | 6.5 | 6.4 | 6.1 |
| C/N | 15 ± 1 | 13 ± 1 | 18 ± 1 | 10 ± 3 |
| <i>Granulometric distribution</i> | | | | |
| Clay % (< 2 μm) | 3 ± 0 | 1.4 ± 0.1 | 1.4 ± 0 | 2.1 ± 0.1 |
| Silt % (2 to 63 μm) | 67 ± 1 | 90 ± 1 | 69 ± 1 | 73 ± 1 |
| Sand % (63 μm to 2 mm) | 30 ± 1 | 9 ± 1 | 30 ± 1 | 25 ± 1 |
| <i>Elemental composition</i> | | | | |
| C (%) | 10 ± 0 | 8 ± 0 | 10 ± 0 | 5 ± 0 |
| Carbonates | ND ^(b) | ND | ND | ND |
| Al (%) | 6.2 ± 0.0 | 8.7 ± 0.0 | 6.7 ± 0.0 | 11.1 ± 0.0 |
| Mg (%) | 0.5 ± 0.0 | 0.9 ± 0.0 | 0.2 ± 0.0 | 1.3 ± 0.0 |
| Ca (%) | 0.1 ± 0.0 | 0.6 ± 0.0 | 0.4 ± 0.0 | 0.5 ± 0.0 |
| K (%) | 1.8 ± 0.0 | 2.0 ± 0.0 | 2.4 ± 0.0 | 4.0 ± 0.0 |
| Fe (%) | 6.0 ± 0.0 | 4.5 ± 0.0 | 1.7 ± 0.0 | 5.3 ± 0.0 |
| Mn (%) | 2.9 ± 0.0 | 0.8 ± 0.0 | 0.2 ± 0.0 | 0.7 ± 0.0 |

^(a) LOI = Loss on Ignition

^(b) ND = lower to the estimated limit of 0.1 mg_{CaCO₃}/g_{sediment} (Wada 1997)

III.1.2.2.2. Optimization of an extraction method

Standard extractions on soils and sediments allowed us to distinguish a small number of pools. Lopez-Sangil and Rovira (2013) proposed a sequential chemical extraction method that separates OM among 8 pools. However, even though this protocol proposes a powerful OM

discrimination depending on the interaction between OM and the organo-mineral matrix, it nonetheless has been developed for a soil fraction $< 20 \mu\text{m}$. Yet the OM fraction between 63 and 2,000 μm is also known to contain a large proportion of OM in soils and sediments (Belzile *et al.* 1997; Mikutta *et al.* 2006; Lopez-Sangil and Rovira, 2013) and moreover many studies conducted on the sediment use a 2-mm threshold. In addition, lacustrine sediments contain a significant fraction of OM from 5% to 10%, which is greater than the soil material used in the Lopez-Sangil and Rovira study (2013), whose fraction of organic carbon ranged from 1.8% to 3.4%.

Accordingly, an adaptation of Lopez-Sangil and Rovira's method (to be considered here as the reference protocol) is tested by virtue of: i) use of the sediment instead of soil, and ii) granulometry $< 2,000 \mu\text{m}$ instead of $< 20 \mu\text{m}$. The improved method is to be tested on the CSG sediment sample, which displays high OM content (8% carbon) and a large fine particle fraction (92% $< 63 \mu\text{m}$).

III.1.2.2.2.1. Chemical extraction optimization

The first part of this study consists of comparing the impact of conditions on the carbon chemical extraction yield. The reference protocol applied a washing time of 1 hour, with a number of washings equal to 2 and 3 for the first step and the other steps, respectively; also applied was a washing volume of 50 mL and 65 mL for the first step and other steps, respectively. We chose to increase the extraction rate by increasing the washing numbers, volume of solvent used or extraction time, hence increasing the equilibrium state limited either kinetically or chemically. The extraction yields obtained (Figure 39.a) are compared to the reference method for a number of washes increased to eight (column a), a washing time increased to 3 hours (column b), and a higher washing volume due to doubling the liquid/solid ratio (column c). As expected, the modification of each parameter allowed extracting more carbon, i.e. $73\% \pm 1\%$, than the reference (52%). These results show that carbon extraction with the reference protocol seems to be limited by solvent saturation effects. It has also been noted that despite the absence of carbonates, OM was extracted during the Step E (around 20% of total carbon extracted), which means that this step is not so specific for carbonates as indicated in many studies (Olk *et al.* 1995).

Nevertheless, distribution of the extracted carbon per each step between phases is indeed impacted by volume, time and number of washes. It should in particular be noticed that the longer washing time generates an overestimation of pools B and C (24% vs. 17%) and that the higher washing volume leads to overestimating pools E and F (23% vs. 14% and 17% vs. 9%, respectively). The increase in number of washings more heavily impacts the OM distribution. The extracted phases are interdependent, and the quantity of OM extracted during the first phases affects the quantity of OM extracted during the subsequent phases. To compare OM extracted across the various samples, we therefore need to establish a single protocol in order to avoid changes in extraction conditions, which in turn would modify the carbon quality and quantity extracted during the various steps (Gleyzes *et al.* 2002).

To better understand the impact of increasing the number of washings, the C_{OM} for each phase and each time of the 8 repeated times is as follows (Figure 39.b). The successive washes do not allow for depleting extractable OM at each step and moreover that the evolution in OM quantity extracted during each washing trends linearly. This finding highlights the non-selective processes implied during chemical extraction with a high number of washes; therefore, such a

method does not serve to deduce the specific chemical interaction taking place between OM and the organo-mineral matrix.

Based on these results, we have chosen to apply a protocol with a 3 hour washing time, a volume of 100 or 120 mL and an added washing step (3 washes during step A, and 4 washes for the other steps), all of which will serve to increase the extraction yield.

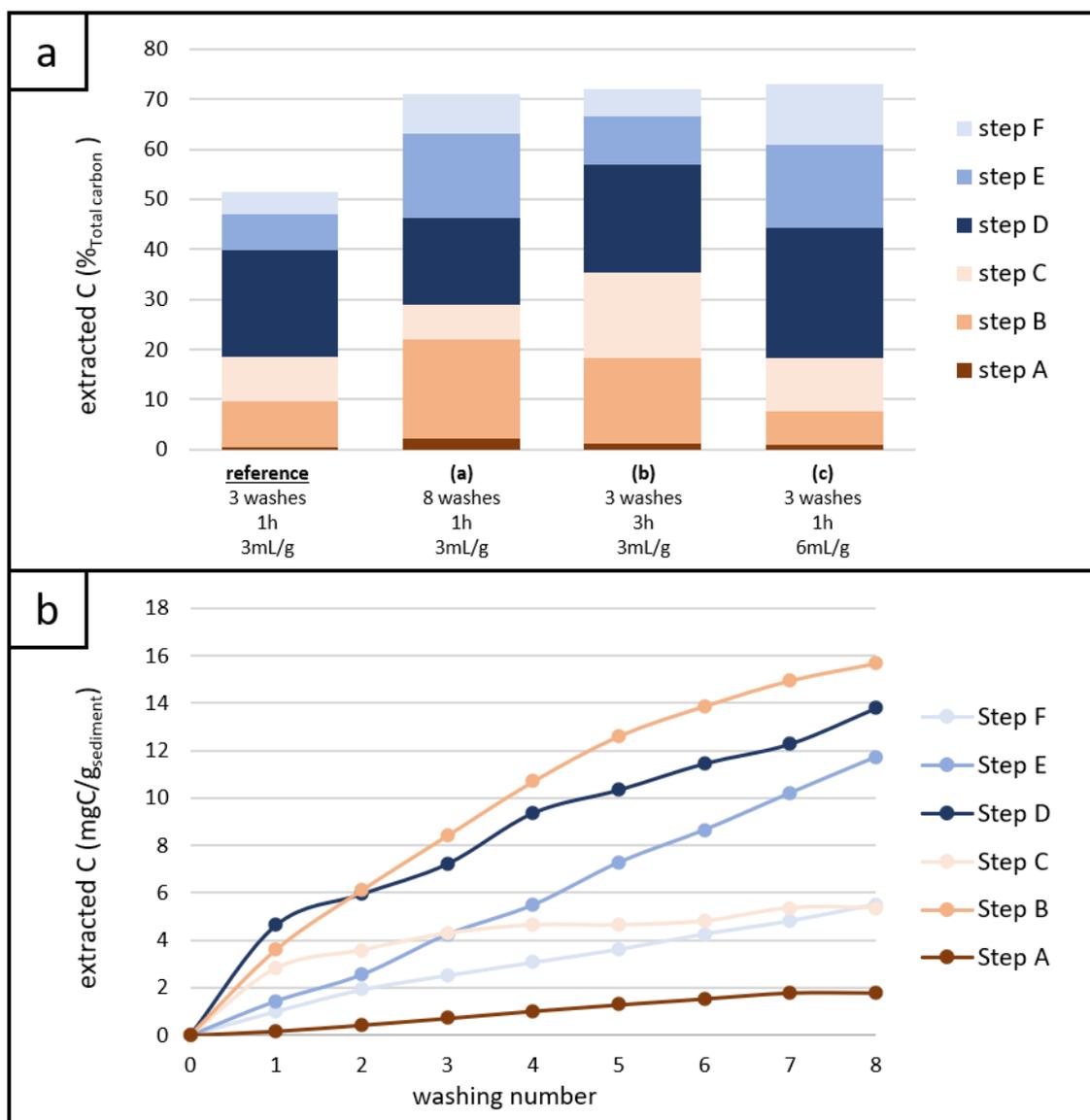


Figure 39: Comparison of extracted carbon distribution across the various phases during the chemical extraction step from CSG dam sediment: a) distribution of extracted carbon quantities by phase for the range of conditions tested, expressed in % total carbon (n=1); b) cumulative quantity of extracted carbon with the number of washings per each step, expressed in mgC/g_{sediment}.

III.1.2.2.2. Physical extraction optimization

Based on visual observation, despite the optimization of OM extraction efficiency, the presence of residual free particulate organic matter (rfPOM) has been recorded. To separate the rfPOM, a densitometric extraction step, with a 1.6 density threshold, is added to the last chemical extraction residue (F). This densitometric step, usually applied at the beginning of fractionation

methods, has been performed in this case at the end of the chemical extraction to avoid perturbing the whole sediment equilibrium state, which could perturb the Phase A extraction. Moreover, this fraction can also contain organo-mineral interactive OM contributing to the chemically extractable budget. The addition of a physical extraction step allows extracting $6\% \pm 0.5\%$ more total carbon, thus increasing the extractable carbon from $70\% \pm 4\%$ to $76\% \pm 4\%$. This step, which improves the method's extraction yield, highlights the presence of non-chemically extractable rPOM.

III.1.2.2.3. Composition of the OM sediment

III.1.2.2.3.1. Carbon and nitrogen elementary distribution

a) Carbon and nitrogen distribution

The carbon and nitrogen distribution between phases are described in Figure 40; it highlights the quantitative composition as a function of OM interactions within the four lacustrine sediments. A major portion of both the carbon of organic matter (C_{OM}) and nitrogen of organic matter (N_{OM}) (from $76\% \pm 4\%$ to $91\% \pm 2\%$ and from $65\% \pm 7\%$ to $86\% \pm 5\%$, respectively) is chemically extractable from all four lacustrine sediments. It can be observed that extractable N_{OM} is less than C_{OM} , most likely due to stronger interactions, revealing nitrogen-stabilizing processes and thus nitrogen storage. In comparison, a study on two granitic soils (Lopez-Sangil and Rovira 2013) showed a poorer extraction rate, with 67% to 71% of total carbon and 57% to 63% of total N.

Residual OM, after chemical extractions, are composed of rPOM (Phase G) and residual OM (Phase H). As regards the total carbon distribution, rPOM and residual OM represent respectively from $4\% \pm 0.2\%$ to $16\% \pm 0.2\%$ and from $9\% \pm 2\%$ to $24\% \pm 3\%$ of the total carbon, and relative to the total nitrogen distribution, these ranges extend from $3\% \pm 0.1\%$ to $6\% \pm 0.1\%$ and from $14\% \pm 3\%$ to $35\% \pm 5\%$ of the total nitrogen. These results suggest that residual OM, with high carbon and nitrogen contributions and variability (standard deviation for carbon distribution: 39%), offers a significant pathway for sediment to accumulate carbon and especially nitrogen, whose variability depends on sediment origin and/or variability in the mineral part. The rPOM contribution to C_{OM} , i.e. about 5%, 6%, 4% and 18% respectively for CPL, CSG, SP and VF, shows a major variation, with 74% relative standard deviation. This finding can also be explained by the specificities of the site where the sediment originated.

The chemically extractable carbon and nitrogen (Phases A to F), considered as potentially bioavailable OM, represent a major share of total carbon and nitrogen content (from $70\% \pm 5\%$ to $87\% \pm 2\%$ and from $61\% \pm 7\%$ to $81\% \pm 5\%$, respectively). In considering that the relative standard deviation of carbon and nitrogen distribution is around 10% and 15%, respectively, a similar distribution trend for carbon and nitrogen can be assumed between samples for the chemically extracted phases (A to F). The exchangeable OM (Phase A) contributes to a minor share of carbon (from $0.9\% \pm 0.1\%$ to $1.9\% \pm 0.1\%$), but its contribution in the nitrogen balance is not negligible (between $5.0\% \pm 0.1\%$ and $9.6\% \pm 0.1\%$). In the study by Wang *et al.* (2018), applying a sequential extraction method on soil to study the nitrogenous matter of the sediment reveals the same finding, namely the distribution of the “exchangeable”, “extractable” and “residual” nitrogen pools ($9\% \pm 2\%$, $62\% \pm 5\%$ and $29\% \pm 5\%$, respectively), with Phase B constituting the most highly contributing phase in carbon and nitrogen (from $30\% \pm 1\%$ to $43\% \pm 1\%$ and from $32\% \pm 0.1\%$ to $36\% \pm 0.3\%$, respectively). Phases B, C and D, assessed as

linked OM, represent a major share of the extractable OM in the sediments, contributing from $78\% \pm 4\%$ to $82\% \pm 5\%$ of the carbon and from $75\% \pm 9\%$ to $81\% \pm 4\%$ of the nitrogen.

Compared to granitic soil (Lopez-Sangil and Rovira, 2013), the C_{OM} and N_{OM} distributions present several differences, thus suggesting differences in their carbon and nitrogen dynamic. C_{OM} extracted on Phases C and D is lower for soil than sediment (5% vs. 13%; 10% vs. 15%, respectively), while the N_{OM} distribution differs between Phases B, C and D for both soils and sediments (37% vs. 24%; 8% vs. 13% and 12% vs. 17%, respectively). In conclusion, a major share of the carbon and nitrogen are chemically extractable in all four lacustrine sediments; however, a smaller share of total nitrogen is extractable in dam sediment. Elementary carbon and nitrogen arrangements in the chemically extractable OM are equivalent for the fourth samples upon applying the chemical method. The solid extraction phases for particulate OM (G) and non-extractable OM (H) could be impacted by sediment origin.

Studies typically express $\%C_{LOL}$ and $\%N_{LOL}$ as the masses of C and N, respectively, divided per mass of extracted LOL. In our study, $\%C_{LOL}$ and $\%N_{LOL}$ are similar for all sediments, ranging from $46\% \pm 5\%$ to $60\% \pm 6\%$ and from $2.1\% \pm 0.4\%$ to $4.7\% \pm 0.9\%$, respectively. These values correspond to those found in lacustrine sediment by Belzile *et al.* (1997). In comparison, marine sediment and soil OM display equivalent C_{LOL} content (between 50% and 55%), yet their N_{LOL} content differs by being higher for marine sediment (around 10%) and lower for soil (around 2%) (Rice and McCarthy 1991; Hedges and Oades 1997). These results, according to the extractable OM C/N, support several origins with various terrestrial contributions: soil > lacustrine sediment > marine sediment.

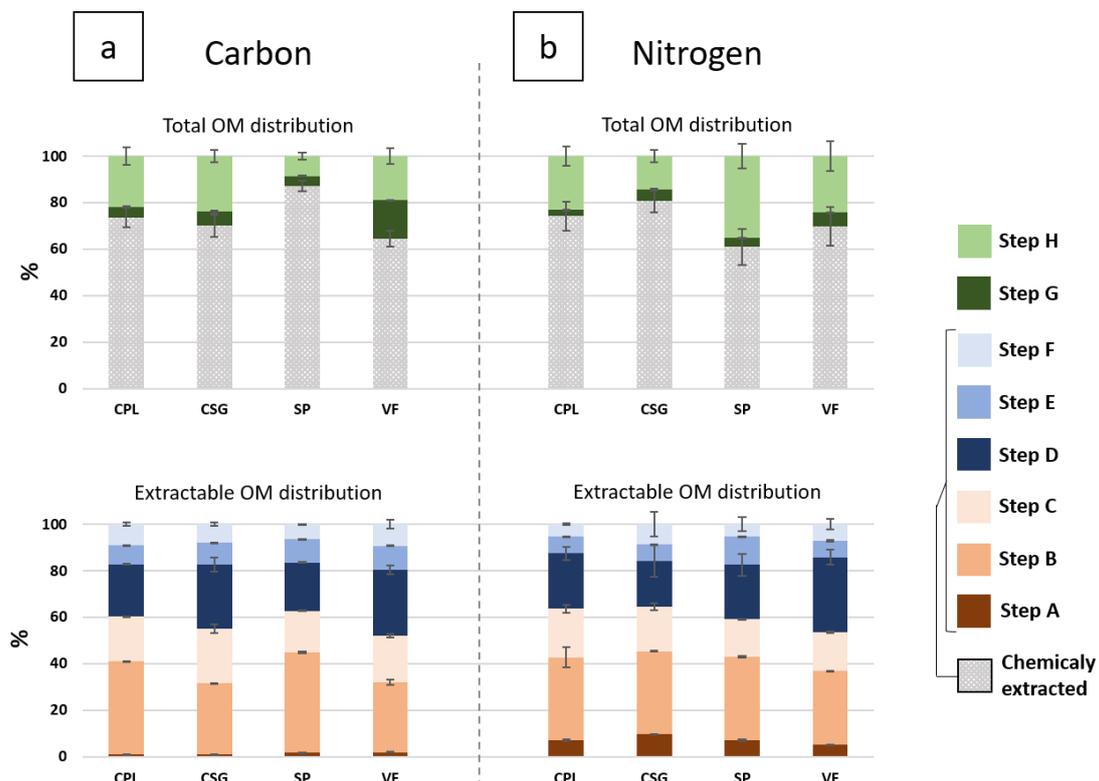


Figure 40: Distribution of carbon and nitrogen in the total OM extracted from four dam sediments: a) chemically extracted, physically extracted and residual OM are based on solid elementary analyzer measurements (expressed in % of total carbon and nitrogen); and b) distribution of chemically extractable fractions based on COT-NT meter measurements (expressed in % of extracted carbon and nitrogen) (n=2, except for Phase G where n=1).

b) C/N characterization

C/N ratios of the extracted OM (presented in Table 17) show comparable values for equivalent phases of the various sediments. Phase A has a low C/N (< 5), as nitrogen content in the phase (3% to 10%), associated with labile nitrogen, suggests that nitrogen is certainly not limiting microbial activity in the sediment. The chemical composition could offer information on the behavior of nitrogen in the sediment (Qafoku and Sumner 2001). Phases B to F indicate a C/N mainly from 10 to 18, hence supporting the fact that the elementary carbon and nitrogen distribution does not depend on OM interaction type and moreover is not sufficiently index-specific. Phase G, associated with a low degraded OM, presents a high C/N and sizable variations (20, 17, 25 and 29, respectively for CPL, CSG, SP and VF). These results could underscore the specificity of OM in relation to different allochthonous/autochthonous OM origins. Phase H has a C/N ranging from 4 to 22; this ratio is expected to be higher according to many works on soil (Hedges and Keil 1995) that have reported an extracted OM C/N increasing with a decrease in matrix granulometry. The authors attributed a higher C/N ratio to stronger OM interactions.

C/N ratios of the various OM pools allow differentiating exchangeable OM (Phase A) and residual OM from others. Furthermore, the extractable OM pools exhibit comparable (Phases B to F) C/N ratios. Nevertheless, the C/N ratio alone is insufficient to determine the interaction, as are the dynamics of nitrogen and carbon in the organo-mineral matrix, as mentioned in the studies by Cabrera (2005) and Bingham and Cotrufo (2016).

Indeed, different materials with the same C/N can yield a different mineralization (Rowell *et al.* 2001), and the correlation of nitrogen mineralization is possible with different factors but not with C/N ratio (Schjønning *et al.* 1999; Qafoku and Sumner 2001). In addition, this ratio does not integrate the nitrogen type and its potential biodegradability. As suggested for various soils by limiting C/N from 15 to 40, the level of biodegradation assumes the importance of nitrogen type on its accessibility and distribution (Van Kessel *et al.* 2000; Qian and Schoenau 2002).

Table 17: C/N ratio of the extracted OM in each phase from the four dam sediments.

| Phases | CPL | CSG | SP | VF | Mean value |
|--------|--------|--------|--------|--------|------------|
| A | 2 ± 0 | 1 ± 0 | 3 ± 0 | 5 ± 0 | 3 ± 2 |
| B | 17 ± 2 | 11 ± 0 | 15 ± 0 | 12 ± 0 | 13 ± 3 |
| C | 14 ± 1 | 15 ± 2 | 13 ± 0 | 15 ± 1 | 14 ± 1 |
| D | 14 ± 2 | 17 ± 6 | 11 ± 2 | 11 ± 1 | 13 ± 3 |
| E | 17 ± 0 | 16 ± 0 | 10 ± 0 | 18 ± 1 | 15 ± 4 |
| F | 25 ± 2 | 11 ± 7 | 15 ± 8 | 16 ± 6 | 17 ± 6 |
| G | 25 ± 2 | 17 ± 2 | 20 ± 1 | 29 ± 0 | 23 ± 5 |
| H | 14 ± 4 | 22 ± 5 | 4 ± 1 | 8 ± 3 | 12 ± 8 |

III.1.2.2.3.2. OM sediment composition

a) Characterization of particulate OM (rfPOM)

Phase G (rfPOM) displays a significant quantitative variation depending on sample origin. This fraction is solid, and we cannot therefore use colorimetric assays for chemical characterization. However, the characterization of the particles composing this phase seems

important/primordial to inquire on its typical C and N elementary composition. We have chosen to analyze rfPOM by means of optic microcopy (x400) for the qualitative determination of the nature of the various compounds included in the four samples. The low rfPOM quantities analyzed did not enable a reliable quantitative analysis, thus preventing us from proceeding with a particle count.

The identification of rfPOM constituents has been assessed by Marchand (2003). The rfPOM, from a few μm to 2 mm, is composed for all samples by variable constituents (Figure 41). We can distinguish:

- i) Spores and pollens: possessing very different sizes and shapes;
- ii) Preserved lignocellulosic fragments: variable morphology and contours of the visible structure, cell walls clear and thin, translucent cell interiors;
- iii) Degraded lignocellulosic debris: generally elongated shape and major changes in structure, with thickened cell walls and orange cells;
- iv) Opaque lignocellulosic debris: totally opaque, generally small, angular and elongated without a visible structure;
- v) Jelled debris: generally small in size and polygonal in shape, structure and color (reddish orange) highly uniform;
- vi) Reddish amorphous OM: varied shape and size, non-homogeneous shade (orange to brown);
- vii) Grayish amorphous OM: gray to opaque, flakes of various sizes with diffuse edges;
- viii) Polyframboidal pyrite: opaque circular shape, composed of framboid accumulation.

These observations highlight the presence and preponderance of lignocellulosic fragments, at various stages of decomposition (Figure 41, pictures d, e, f, k and l). These vegetal compounds, especially lignocelluloses, with a high C/N ratio (from 17 to 29) originate from terrestrial inputs (allochthons) and largely constitute the rfPOM. In addition, the presence and nature of all the spore blades might be consistent with the watershed land use mapping. The presence of grayish amorphous OM, generally resulting from the bacterial decomposition of algae matter and of aquatic species organ fragments, reveals the presence of native contributions in the sedimentary rfPOM. Also, the observation of pyrite in the superficial sediment, formed under anaerobic conditions, indicates the environmental condition of the dam sediment OM evolution.

The introduction of this physical fractionation step of low transformed OM, suspected to evolve quickly, offers the possibility of characterizing residual OM. The nature, quantity and ratio of allochthon/autochthon rfPOM is seasonally dependent, and rfPOM identification allows supporting its origin (mostly allochthonous).

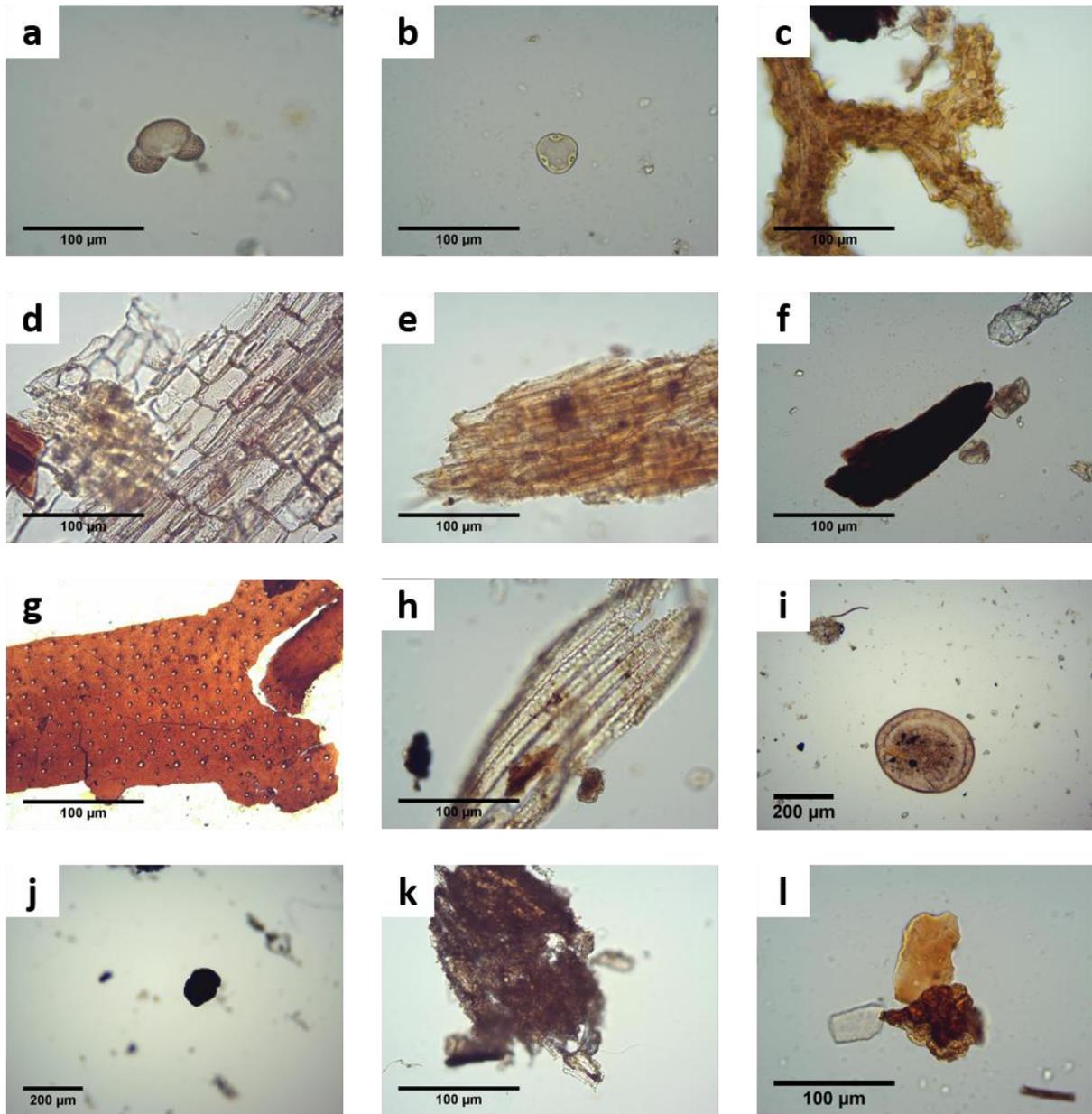


Figure 41: Optical microscopic images of the free particulate OM (rfPOM) isolated from the four dam sediments: a) spore, b) spore, c) degraded root fragment, d) preserved lignocellulosic fragment, e) degraded lignocellulosic fragment, f) opaque lignocellulosic fragment, g and h) fragments of tegument, i) micro algae, j) poly-framboidal pyrite, k) gray amorphous organic matter, l) red amorphous organic matter and jellified fragments (identified according to Sawlowicz (1993) and Marchand (2003)).

b) Characterization of chemically extracted OM

The biochemical characterization of OM, using colorimetric assays, is performed on dissolved OM from the four samples. The contribution of each compound studied, as a quantity of equivalent carbon and nitrogen extracted during each step, is provided Annexe 1 and Annexe 2 (Table 29 and Table 30).

The chemical composition of extracted OM is calculated as a percentage of the quantity of carbon extracted, based on the colorimetric assays to the elemental analyses. The dissolved C_{OM} composition in phenols, proteins, carbohydrates and amino acids represent respectively from $55\% \pm 2\%$ to $60\% \pm 5\%$, from $21\% \pm 5\%$ to $29\% \pm 7\%$, from $14\% \pm 1\%$ to $18\% \pm 1\%$ and less than $1\% \pm 0.1\%$ of the extracted carbon. Moreover, the total quantity of extracted carbon, as measured by colorimetric assays, recovers roughly 106% of the total chemically extracted carbon measured with the COT-meter (ranging from $91\% \pm 5\%$ to $116\% \pm 13\%$). Consequently, these four compounds do seem to be representative of the C_{OM} composition of the sediment. To a similar extent, the elemental nitrogen contribution of the various kinds of nitrogen (proteins, amino acids, NH_4^+ and NO_x) has been calculated based on the elementary nitrogen composition of standards used for the quantification step (i.e. Bovine albumin serum, alanine, NH_4^+ and NO_3 , respectively for proteins, amino acids, ammonium and nitrogen oxides). As for the elemental nitrogen extracted, based on the colorimetric assays and COT-NT meter, the nitrogen recovers around 90% (from $83\% \pm 15\%$ to $101\% \pm 15\%$) of the extracted nitrogen. The nitrogen forms investigated are therefore representative of the nitrogen constituting the sediment. The sediment N_{OM} composition in proteins, amino acid, NH_4^+ and NO_x represent respectively of the nitrogen extracted: from $46\% \pm 7\%$ to $56\% \pm 25\%$; from $20\% \pm 1\%$ to $34\% \pm 2\%$; from $8\% \pm 11\%$ to $28\% \pm 3\%$; and from $0.3\% \pm 0.2\%$ to $2.4\% \pm 0.1\%$. However, these good material balances do not exclude the presence of other contributions, such as lipids or heterocyclic nitrogen in small quantities.

The OM compositions (carbon and nitrogen forms) in various organo-mineral matrices, as well as in marine, estuarine, (salted) lake sediment and soil, are described in Table 18. The composition comparison is complex due to the use of different extraction (whole, alkaline, acid) and characterization methods. A study of the biochemical forms of carbon and nitrogen is mainly grasped by their hydrolysable characteristic under acidic conditions. Hence, the carbohydrate from marine, lake and salted lake sediments equals around 20% - from 1% to 55% - of the carbon, including the content of our samples ($10\% \pm 2\%$). Proteinaceous compounds contribute around 10% - from 0% to 19% - of the carbon of the same matrix as our study. Lipids represent little content (less than 10% of marine sediment carbon). It should be pointed out that a large share of carbon in the sample has not been characterized (Table 18). For nitrogen, NH_4^+ , easily extractable and analyzed by a similar method, shows equivalent compositions among the various matrices (from 9% to 30%), which is consistent with our results. By comparing the contribution of proteinaceous compounds, they constitute for our study a much larger share of the nitrogen balance than the carbon balance, thus suggesting their major role in the nitrogen dynamic. Moreover, their contribution to the total carbon balance is seen to be lower for terrestrial environments, compared to aquatic environments; this difference can be explained by plankton contribution to the protein pool.

Table 18: Comparison of the biochemical carbon and nitrogen forms in soil and marine sediment.

| Sample matrix | Extractant | Total organic C (%MS) | Extracted C (%C) | Carbohydrate (%C) | Proteinaceous (%C) | Lipid (%C) | Non characterized (%C) | | | Reference |
|----------------------|------------|-----------------------|------------------|----------------------------|-----------------------------|---------------------|------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|--|
| soil | | | | 10 to 20 | 2 to 6 | 5 to 15 | | | | Schnitzer (1991) |
| marine sediment | whole | 12 to 21 | | usually 5 to 10 (up to 32) | usually 10 to 18 (up to 55) | < 10 | | | | Tissot & Welte (1984) ^{(e),(f),(l)} , Arndt <i>et al.</i> (2013), Estes <i>et al.</i> (2019) ^(j) |
| estuarine sediment | | 21±2 | | 19±1 | 12±2 | 5±1 | 65±1 | | | Colombo <i>et al.</i> (1996) ^{(c),(i)} |
| marine sediment | acid | 8±5 | 30 to 55 | 1 to 22 | 0 to 31 | 1 to 8 | 50 | | | Klok (1984) ^(l) , Burdige (2007) |
| lake sediment | | 20 | | 21 | | | | | | Klok <i>et al.</i> (1984) ^{(c),(l)} |
| soil | alkalin | 29±13 | 34±16 | | | 3±1 | | | | Schnitzer & Kodoma (1992) ^(a) |
| salted lake sediment | | 16±5 | | 19±12 | 1±1 | | | | | Delmas (1980) ^{(f),(k)} |
| studied sediment | alkalin | 8±2 | 82±7 | 10±2 | 16±5 | | 8±1 | | | |
| Sample matrix | Extractant | Total N (%MS) | Extracted N (%N) | Amino sugar (%N) | Proteinaceous (%N) | Heterocyclic N (%N) | Unidentified N (%N) | NH ₄ ⁺ (%N) | NO ₃ ⁻ (%N) | Reference |
| marine sediment | whole | | | | 24±7 | 76±2 | | | | Patience <i>et al.</i> (1992) ^(m) |
| soil | acid | 0.4 to 2.5 | 47 to 93 | 3 to 13 | 18 to 50 | | 2 to 35 | 9 to 30 | | Sowden <i>et al.</i> (1977), Schulten & Schnitzer (1998) ^{(c),(m)} |
| lake sediment | KCl (2M) | | 9±2 | | 5±2 | | | 1±0 | 3±1 | Wang <i>et al.</i> (2018) ^{(c),(d),(h)} |
| | HCl (6N) | | 62±5 | 2±1 | 20±3 | | 13±3 | 28±3 | | |
| | residual | | 29±5 | | | | | | | |
| soil | | | 78 to 87 | | 47 | | 33 to 39 | | | Hobson & Page (1932) ^(g) |
| soil (humic extract) | alkalin | 0.2±0.2 | 50±13 | 3±1 | 25±7 | 35 | | 22±9 | 13 | Schulten & Schnitzer (1998) |
| estuarine sediment | | 3.1±0.8 | | | 8±1 | | | | | Mayer <i>et al.</i> (1986) ^{(b),(c),(e)} |
| marine sediment | | 2.1±0.8 | | | 48±20 | | | | | |
| studied sediment | alkalin | 0.5±0.2 | 76±8 | | 45±13 | | 4±1 | 12±8 | 1±1 | |

^(a) = Kjeldahl method; ^(b) = COT-Ntmer; ^(c) = elementary analyzer; ^(d) = Nessler method; ^(e) = Buiret method; ^(f) = Dubois method; ^(g) = Van Slyke method; ^(h) = hydrochloric and aminosulfuric acid ultraviolet spectrophotometry method;

⁽ⁱ⁾ = gaz chromatography MS; ^(j) = XANES spectroscopy; ^(k) = fluorimetry (North, 1975) ^(l) = gaz chromatography; ^(m) = pyrolyse GC-MS;

III.1.2.2.3.3. OM nature distribution and interaction

a) *Description of OM nature distribution in the extraction phase from lacustrine sediments*

The characterization of OM extracted in each phase allows describing the qualitative nature of the OM depending on its accessibility. The average composition, as well as the fluorescence, of the extracted OM at $\lambda_{\text{emission}} > 380 \text{ nm}$ for the four dam sediment samples is shown in Figure 42. This figure highlights the OM composition for each phase, with each depiction representing a degree of interaction with the organo-mineral matrix.

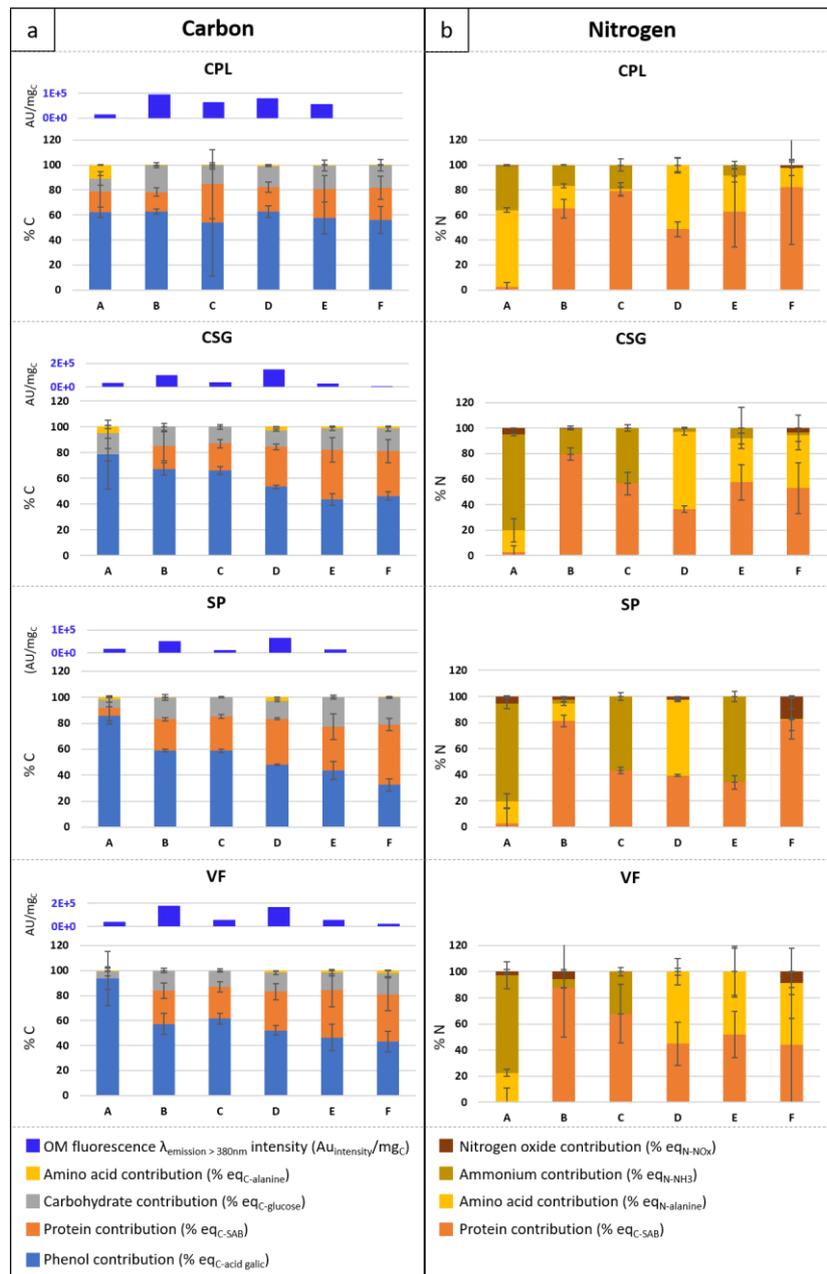


Figure 42: Nature of the OM over the various extraction phases: a) phenol, carbohydrate, protein and amino acid mean contribution to COM for the four dam sediments (expressed as %C) and evolution of OM fluorescence of the deconvoluted component with $\lambda_{\text{emission}} > 380 \text{ nm}$ (expressed as $\text{AU}_{\text{intensity}}/\text{mg}_C$); b) protein, amino acid, ammonium and nitrogen oxide mean contribution to the NOM for the four samples (expressed as %N) ($n=2$).

The composition of C_{OM} is investigated in each phase by assessing its main components, expressed as a fraction of total carbon (phenol, protein and carbohydrate), and then differentiating the phase composition using the anova test (** $p < 0.05$). Carbohydrate yields a constant C_{OM} contribution from $6\% \pm 4\%$ to $23\% \pm 2\%$. The protein contribution distinguishes Phase A, with a weak contribution (from $0\% \pm 3\%$ to $17\% \pm 13\%$), from the other phases, with a mean from $16\% \pm 3\%$ to $26\% \pm 7\%$ for Phase B and gradually increasing to between $23\% \pm 11\%$ and $46\% \pm 5\%$ for Phase F. Phenol is the major C_{OM} constituent and decreases with the strength of the interactions. Phase A has the highest phenol proportion ($62\% \pm 4\%$ to $94\% \pm 9\%$). Phases B and C also display high phenol content ($54\% \pm 43\%$ to $67\% \pm 5\%$), while the phenol content of the other phases range from $33\% \pm 5\%$ to $63\% \pm 5\%$. These same results have been described by Gale *et al.* (1992) using a similar process to extract the labile phase (A) and observing a high phenol content in the OM composing this fraction. As regards OM fluorescence results, based on the PARAFAC deconvolution component, Phases B and D present, for all samples, a higher fluorescence for the fluorophore located in the area $\lambda_{emission} > 380$ nm. According to the literature, this fluorescence area is correlated with polycyclic compounds, thus the phenol extracted on Phases B and D may be more polymerized than those from other phases (Chen *et al.* 2003; Carstea *et al.* 2016).

The nitrogen composition in the various phases has been studied by evaluating the mean contributions in protein, amino acid, NO_x and NH_4^+ to the nitrogen balance in each phase. The N_{OM} composition differs among samples, highlighting the availability of specific species; nevertheless, the overall trend can be discussed. Phase A is composed of NH_4^+ (from $36\% \pm 0\%$ to $75\% \pm 1\%$) and amino acids ($17\% \pm 6\%$ to $62\% \pm 2\%$), as per Rillig *et al.* (2007). These results were expected, when considering their exchangeability components; consequently, microbial activities are impacting the mineralization of protein compounds. Phase B presents the highest protein contribution (from $65\% \pm 8\%$ to $88\% \pm 38\%$). The main Phase C nitrogen contributors are protein ($44\% \pm 3\%$ to $80\% \pm 4\%$) and NH_4^+ ($20\% \pm 5\%$ to $57\% \pm 3\%$), while Phase D is composed of protein ($36\% \pm 3\%$ to $49\% \pm 6\%$) and amino acids ($51\% \pm 5\%$ to $61\% \pm 0\%$). Phases E and F are characterized by major protein contributions ($34\% \pm 5\%$ to $82\% \pm 9\%$). Proteins are therefore better preserved from mineralization due to low microbial activity for all phases following Phase A. However, the evaluation of nitrogen dynamic is complicated by a lack of knowledge on the origin of nitrogen forms present in the phase, due to their interaction potential or as a result of microbial activity. The phases containing the least mineral nitrogen in % and a major share of proteins are B, D, E and F; the interactions involved in these phases could therefore provide a preferential protection for proteins.

NO_x , only present in the last phase, is formed by NH_4^+ nitrification, thus suggesting the occurrence of aerobic conditions.

The biochemical composition of C_{OM} is similar across the samples, and its evolution between the phases is mainly characterized by the polymerized nature of the phenolic OM, which features a preferential "protection" with Phases B and D. Sugars do not show any preferential protection, unlike proteins.

b) Specific interactions involving OM

The distribution of the various compounds among the phases is presented in Figure 43 which highlights the preferential interaction (via the extraction phase) of a biochemical compound.

The mechanisms involved in the OM extraction process in organo-mineral matrices are studied below; they are generally deduced by comparing the extraction conditions, the possible reactions under these conditions and the results of the extractions. In addition, several mechanisms can occur simultaneously and be influenced by parameters, including pH, OM ionization, dissolution of crystalline phases carrying OM, surface charge of colloidal structures, and ionic complexation.

Among the main OM components, the phenol and carbohydrate distribution among phases (Figure 43) has an equivalent trend ($r^2 = 0.98, 0.97, 0.97$ and 0.94 respectively for CPL, CSG, SP and VF). The protein correlation with phenol is less significant ($r^2 = 0.72, 0.64, 0.93$ and 0.87 for CPL, CSG, SP and VF, respectively), which translates the distribution variations for proteins. These molecules are subjected to a similar behavior as in the extraction process, where they are stabilized by each other and destabilizing one allows releasing the others. For example, a protein is suspected to be involved in the soil OM stabilization process (Rillig *et al.* 2007; Kögel-Knabner and Amelung 2014), and cyclized OM is able to encapsulate protein (Zang *et al.* 2000). These compounds are weakly extracted during Phase A; therefore, the ionic saturation determines a negligible fraction of this OM organization and is mainly distributed in Phases B, C and D. Moreover, sugar and phenol are mostly extracted during Phase B. The sequential alkalinity actually increases (pH = 7, 9.7, 10.2 and 12 for Phases A, B, C and other), which allows breaking the electrostatic bonds and enhancing the ionization of functional groups (e.g. phenolic). These modifications imply repulsive electrostatic forces between phenol and protein (pka phenol = 8 to 10, pka protein = 8 to 12.5) over the course of Phase B extraction. However, for carbohydrates characterized by aldehyde (pka around 12) and alcohol (pka around 16 for secondary alcohol) functional groups, pH variation between 7 and 12 does not induce OM ionization and thus is not involved in carbohydrate extraction; also, natural sugars are known to complex with divalent metal cations (Alekseev *et al.* 1998). The solvents used during extraction display specific interactions. Sodium tetraborate, used during Phase B, is under a boric acid form in water, and the equilibrium state between boric acid and tetrahydroxyborate with pka = 9.14 induces the principal part of the basic form during extraction. This form is notably known for complexing sugars, which can be destabilized via the bridging of polyol groups (Dijkgraaf *et al.* 1987; Springsteen and Wang 2002). Sodium pyrophosphate leads to high extraction content, which in turn could be attributed to the dissolution of calcic humates (Pansu and Gautheyrou 2007), based on substitution by Na^+ of the Ca^{2+} involved in divalent bonding and calcium pyrophosphate insolubility in water precipitation.

Amino acids are specifically extracted on Phase D ($64\% \pm 14\%$), although these compounds raising the $\text{pka}_{\text{NH}_4^+/\text{NH}_3}$ from 9 to 10 were therefore expected to be extracted during the previous extraction phases. We can thus hypothesize that amino acid extraction is not due to ionization phenomena, or else they would be protected by other compounds destabilized during this extraction step. The amino acid and protein arrangement processes in these matrices are associated with adsorption phenomena on crystal mineral surfaces (Nicora *et al.* 2013). However, in comparing the mineralogy of sediments by DRX before and after extraction results (shown Annexe 3, Table 31 Table 31: Mineralogical composition of the initial sediment and residual chemical extraction sediment.), we observe a higher crystallinity in the residual phase,

thus suggesting: i) a possible amorphous phase dissolution rich in Si, Al and metals during Phase D extraction; and ii) release of amino acids adsorbed to crystalline phases attributable to the desorption processes. The first hypothesis is in agreement with studies highlighting amino acid concentrations correlated with these elements in soil and sediment (Sowden *et al.* 1977; Schnitzer and Kodama 1992; Wagener *et al.* 2015). Similarly, amino acids are involved in complexation processes with transition metals. On the other hand, the -OH ion nucleophile, present in Phase D, may easily substitute for amino acid and generates their release. All these results emphasize the behavior and therefore the varied dynamics of amino acid and protein in the sedimentary matrices. Nicora *et al.* (2013) showed their competition for site occupation in a controlled environment (clay + water); however, according to our results, this competition does not suggest an impact on their distribution under sedimentary conditions. In addition, the difference between their adsorption and desorption coefficients on clay surfaces, as observed by Wang and Lee (1993), suggests that electrostatic bonding is not the only mechanism involved in amino acid sorption. Specific affinities between functional groups and adsorptive surfaces may also be involved (Cui and Duijneveldt 2010; Wang and Lee 1993; Liu and Lee 2007).

These reactions, which stabilize amino acids adsorbed in the sedimentary matrix, could generate amino acid desorption at higher pH than adsorption, according to Cui and Duijneveldt (2010), who observed polymer desorption based on amine interactions at $\text{pH} > 10.3$. This finding could explain the absence of amino acid extraction in Phases B and C ($\text{pH} = 9.7$ and 10.2 , respectively), along with the massive amino acid extraction in Phase D ($\text{pH} = 12$). Proteins may be involved in such direct ionic adsorption on the mineral fraction since, as observed previously, their rate is greater during the Phase D extraction than that of either carbohydrate or phenol. Proteins do indeed have amino functions on the side chains of some amino acids (lysine and arginine with pK_a s values of 10.5 and 12.5, respectively).

Ammonium is a small, monovalent cation known for its exchangeable nature and used as an anion for sequential extractions (Bremner and Shaw 1954) and for the determination of cationic exchange capacity. During Phase A, ionic saturation allows extracting a significant proportion of NH_4^+ , according to Rillig *et al.* (2007), which can be associated with exchangeable NH_4^+ ($34\% \pm 14\%$), i.e. higher than the soil count at around 25% (Schulten and Schnitzer 1998). Moreover, ammonium with a $\text{pK}_a = 9.2$ was expected to be mainly extracted during both Phase A (exchangeable) and Phase B ($\text{pH} 9.7$) for the “fixed” NH_4^+ . Yet it can be observed that Phase B extracts little NH_4^+ , which implies specific stabilization mechanisms, according to the main extraction during Phase C ($41\% \pm 15\%$). Phase C extraction, using sodium pyrophosphate, seems to specifically extract ammonium, which might be due to complexation or precipitation with the combined action of substitution by Na^+ and water insolubility of ammonium pyrophosphate, complexed with divalent cations under these conditions (temperature = 25°C ; $\text{pH} = 10.2$) as struvite (Stratful *et al.* 2001). Moreover, under ammonium assay with Nessler reagent ($\text{pH} > 13$), struvite is decomposed, releasing NH_4^+ and enabling its measurement (Kim *et al.* 2016; Ortueta *et al.* 2015). This behavior confirms and completes the observation by Bremner and Lees (1949), with a high extraction yield of nitrogen by pyrophosphate. NH_4^+ is able to generate numerous reactions involving, for example, aromatic compounds like phenols, quinones (Flaig 1975; Schnitzer 1991) or amino acids, such as glutamate forming glutamine (Schulten and Schnitzer 1998). These reactions could explain the lower extraction rate by sodium tetraborate, as well as the pH difference (10.2 and 9.7, respectively).

Lastly, the NO_x distribution in the various phases highlights the distribution of a major portion of this pool of material, for all samples, in Phase F (Figure 43). This extraction is correlated

with a reduction reaction, which would suggest that NO_x associated with metal oxides (Fe, Mn) must be stable (Leinweber and Schulten 2000; Wagener *et al.* 2015). NO_x is easily leached (more mobile than NH₄⁺) and assumed to be reduced into N₂ or NH₄⁺ under anaerobic conditions. This finding suggests that microorganisms cannot reduce NO_x trapped by metal oxide, which seems to constitute a strong means for stabilizing nitrogen in sediments (Schulten and Schnitzer 1998).

In addition to these mechanisms, numerous works have highlighted the important role played by the OM fraction on the remainder of the OM. This OM generates a matrix favorable to adsorption, encapsulation and occlusion processes based on various interactions (Knicker and Hatcher 1997; Zang *et al.* 2000; Keiluweit and Kleber 2009).

The distribution of the various biochemical compounds by extraction phase is in agreement with the extraction mechanisms mentioned in the study by Lopez-Sangil and Rovira (2013). However, our results take into consideration a contribution of complexation mechanisms with tetrahydroxyborate in the extraction processes (in addition to those already mentioned), as well as the possible precipitation of Ca²⁺ and NH₄⁺ with pyrophosphate. "Massive extraction" in Phase D is likely to be caused by the nucleophilic nature of -OH ions and/or the dissolution of amorphous phases.

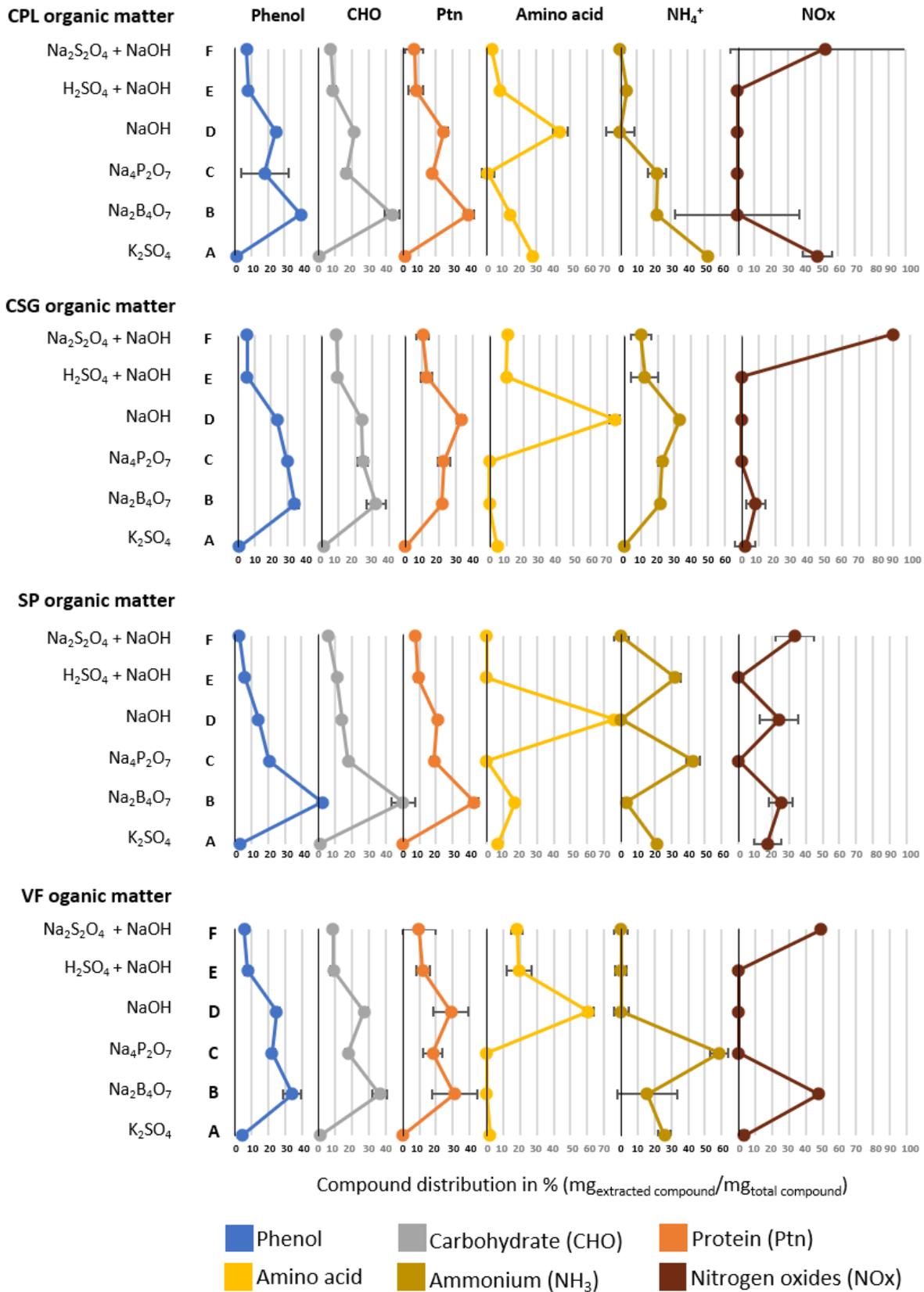


Figure 43: Distribution of phenol, carbohydrate, protein, amino acid, ammonium (NH_4^+) and nitrogen oxides (NO_x) constituting the dam sediment organic matter vs. the extracted phases (expressed in % of compound extracted per phase / total extracted compound) ($n=2$).

III.1.2.3. Conclusion

A sequential method for extracting four dam OM sediments has been proposed herein, along with enhanced chemical extraction steps and the introduction of a density separation step. The ratio of extracted carbon and nitrogen ranges from $70\% \pm 5\%$ to $87\% \pm 2\%$ and from $61\% \pm 7\%$ to $81\% \pm 5\%$, respectively. The characterization of the OM chemically extracted, i.e. phenol, carbohydrate, protein, amino acid, NH_4^+ and NO_x , recovered most of the chemically extracted carbon and nitrogen contents. These compounds are a significant part of the chemically extractable matter and represent in eq carbon from $55\% \pm 2\%$ to $60\% \pm 5\%$, $14\% \pm 1\%$ to $18\% \pm 1\%$, $21\% \pm 5\%$ to $29\% \pm 7\%$ and $< 1\% \pm 0.1\%$ for phenol, carbohydrate, protein and amino acid, respectively. Results expressed in eq nitrogen are: $46\% \pm 7\%$ to $56\% \pm 25\%$, $20\% \pm 1\%$ to $34\% \pm 2\%$, $8\% \pm 11\%$ to $28\% \pm 3\%$, and $0.3\% \pm 0.2\%$ to $2.4\% \pm 0.1\%$ for proteins, amino acid, NH_4^+ and NO_x , respectively. In addition, this sequential method explained the OM arrangement and accessibility in the dam sedimentary matrices, especially for nitrogen compounds. Organic nitrogen compounds are in particular closely correlated with the sedimentary matrix, which explains the low accessibility of proteins and amino acids, mostly extracted using $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ and NaOH . Protein stabilization processes can be attributed to several mechanisms, by virtue of their high reactivity. Moreover, the trend distribution is similar to carbohydrate and phenol supporting a major stabilization through OM interactions and encapsulation processes. Proteins could also be involved in ionic absorption on the mineral matrix should basic amino acid be present in their structure. Amino acids are primarily linked by direct interactions with the mineral matrix (amorphous and crystallized), thus implying adsorption and/or complexation processes. As regards mineral nitrogen, the ammonium is easily exchangeable, while non-accessible forms and nitrogen oxide can be stabilized by metals.

III.1.3. Aerobic degradation of the organic matter depending on its interaction

III.1.3.1. Introduction

Dams disturb river sediment dynamics and induce sedimentary discontinuity and accumulation. The lacustrine sediment, rich in organic matter (OM) with contents reaching up to 20% (Meyers 1994), can be mineralized by microorganisms under aerobic conditions (Wengel *et al.* 2006). This action induces nutrient column water, thereby increasing the trophic state of the water (Chen and Hur 2015; Derrien *et al.* 2019). In this context, it would be useful to understand the bioavailability dynamics of dam sediment OM. In a soil matrix, OM dynamics could be explained in two ways: i) an intrinsic resistance to biodegradability, and ii) interactive strength with the organo-mineral matrix (Mikutta *et al.* 2006). According to the first explanation, fresh OM inputs are degraded by microorganisms (Stevenson 1994; Calvet 2003). OM stability depends on its chemical composition and structure, as well as on the physicochemical conditions supporting biological activities (Alderson *et al.* 2016). Within this framework, OM evolves in two ways (Calvet 2003), namely: a) by the formation of large and non-labile macromolecules rich in phenol groups, especially as a result of transforming OM, thus yielding OM compounds thermodynamically less energetic and more difficult to degrade for microorganisms (Duchaufour *et al.* 1977); and b) through biomineralization reactions mainly involving fresh OM and producing inorganic compounds (Calvet *et al.* 2015). According to this theory, fresh OM (as well as protein and sugar) is more easily mineralized than humic substances (Lorenz *et al.* 2007) and, moreover, has a residence time shorter than that of the modified OM pools, respectively from approx. 5 to 50 years vs. 200 to 40,000 years (Jastrow and Six 2005).

In the 1990's however, analytical methods such as solid C^{13} RMN and C^{13} - C^{14} isotopy (Schmidt and Noack 2000; Schmidt *et al.* 2011; Lehmann and Kleber 2015) questioned this recalcitrance parameter. In soil matrices, many authors actually found proteins and sugars some 30 to 60 years old that could be equally or more stable than lipids or lignin, with respectively 15 to 65 and 10 to 30 years of age (Marschner *et al.* 2008; Amelung *et al.* 2008; Grandy *et al.* 2008). In analyzing many works on the soil matrix, Sollins *et al.* (2007) and Kalbitz *et al.* (2005) proved that species bioavailability depended in part on the strength of association with the organo-mineral matrix and hence on its bioaccessibility. From this perspective, the aerobic bioavailability potential of OM is the most heavily affected by OM interactions with the organo-mineral matrix, with such interactions acting to control OM accessibility and thus its bioavailability. Along these lines, the "Soil Continuum Model" predicts the bioavailability of soil OM as a function of the potential interactions between the soil's organic and mineral constituents (Lehmann and Kleber 2015; Paul 2016). This concept plays out alongside the previous one, which describes the bioavailable potential of an organic molecule as a function of its nature (Kögel-Knabner and Amelung 2014).

To describe OM evolution (bioavailability), studies rely on either *in situ* or *ex situ* methods and focus mainly on the soil matrix (Schmidt and Noack 2000; Schmidt *et al.* 2011; McLauchlan and Hobbie 2004). The studies examining the various OM pools are based on water, alkali or organic solvent extractions (Wardle 1992; Gregorich *et al.* 2003). Lopez-Sangil and Rovira (2013) proposed a sequential chemical fractionation of OM from the soil organo-mineral matrix that ties the ability of the chemical extractant to the organo-mineral strength interaction on various soil samples and moreover analyzes the C and N contents of the extracts. These authors also concluded that the stronger the chemical bond with the matrix, the less bioaccessible and hence less bioavailable the OM may be. In this same study, the first fraction,

extracted by water with K_2SO_4 , contained both labile and water-soluble compounds and was presumed to be bioaccessible to microorganisms. In contrast, the OM remaining in the matrix after the final extraction with HF, called “unsolubilized humin” (Duchaufour *et al.* 1977; Rice and MacCarthy 1989) and included black carbon (Hayes *et al.* 2017), was associated with lower bioaccessibility when compared to previous and not easily biodegradable extracted fractions. The study by Mikutta *et al.* (2006), which relied on C^{13} - C^{14} isotopy, successfully correlated the OM residence time in the soil matrix with the operationally defined interaction strength: the stable OM was separated out using sodium hypochlorite and displayed high C^{14} content, whereas the mineral-protected OM was extracted with HF and constituted the only fraction containing lignin. The residual fraction after extraction, interpreted as “recalcitrant OM”, exhibited lower $\delta^{14}C$ and $\delta^{13}C$ values and presented aliphatic and O-alkyl C moieties.

These works focused on the link between the nature or interaction of OM and its bioavailability rely on “indirect” techniques, by either *in situ* methods on materials with characteristic OM or *ex situ* methods aimed at determining the proportions of OM pools, whose bioavailability is assumed according to their extraction mode. These analyses are unable to clearly distinguish the OM pools responsible for OM dynamics. For example, Mikutta *et al.* (2006) characterized OM matter removed by NaOCl as being unstable, whereas another work (Mikutta and Kaiser 2011) suggested that chemically oxidizable OM did not represent the available OM.

The aim of this study is to directly measure the extracted OM pool biomineralization in order to determine whether the nature of OM or its interactions with the organo-mineral matrix are affecting bioavailability. Additionally, this work program seeks to identify the dynamics of the various OM pools and assess the bioavailability of the sedimentary OM of these reservoirs.

To achieve this objective, we have applied a sequential extraction method based on the protocol adapted from Lopez-Sangil and Rovira (2013). We then coupled this OM fractionation method with the OM biomineralization measurement. Also measured is the aerobic biomineralization potential of the various OM fractions, whether associated with the matrix (on the residues) or extracted (on the liquid phases), with the C and N contents being analyzed on the extracted phases.

III.1.3.2. Results and discussion

III.1.3.2.1. Sample characterization

This work was performed on four sediments originating from distinct dams in France (see Table 19), i.e.: Charpal (CPL), Champsanglard (CSG), Saint-Pardoux (SP), and Villefort (VF). These samples are surficial sediments, with the one from the CSG dam collected in November 2016 using an Ekman grab sampler from 0 to 7 cm deep, while the others were collected in November 2017 but underwater with a shovel from 0 to 20 cm deep. These sediment specimens were preserved in a sealed container underwater at 4°C, then homogenized and sieved through a 2-mm steel sieve prior to the experiment. Their characteristics are listed in Table 19.

Table 19: Characteristics of the sediments.

| | CPL | | CSG | | SP | | VF | |
|------------------------------|------------|------|------------|------|------------|------|------------|------|
| Global parameters | mean value | s.d. |
| pH | 7.0 | | 6.8 | | 5.4 | | 6.7 | |
| LOI (%) | 18.3 ± 0.6 | | 18.4 ± 0.3 | | 20.1 ± 0.3 | | 8.3 ± 0.2 | |
| Granulometry | mean value | | mean value | | mean value | | mean value | |
| % Sand (63 µm à 2mm) | 30 | | 9 | | 31 | | 25 | |
| % Silt (2 à 63 µm) | 67 | | 90 | | 68 | | 73 | |
| % Clay (< 2 µm) | 3 | | 1 | | 1 | | 2 | |
| Elemental composition | mean value | s.d. |
| % C | 9.2 ± 3 | | 8.2 ± 0.3 | | 9.4 ± 2 | | 3.5 ± 0.5 | |
| % Si | 24.4 ± 0.0 | | 27.9 ± 0.0 | | 28.2 ± 0.0 | | 23.3 ± 0.0 | |
| % Al | 8.7 ± 0.0 | | 8.7 ± 0.0 | | 6.7 ± 0.0 | | 6.2 ± 0.0 | |
| % Fe | 4.5 ± 0.0 | | 3.8 ± 0.0 | | 1.7 ± 0.0 | | 6.0 ± 0.0 | |
| % K | 2.0 ± 0.0 | | 4.3 ± 0.0 | | 2.4 ± 0.0 | | 1.8 ± 0.0 | |
| % Mg | 0.9 ± 0.0 | | 0.8 ± 0.0 | | 0.2 ± 0.0 | | 0.5 ± 0.0 | |
| % Ca | 0.6 ± 0.0 | | 0.4 ± 0.0 | | 0.4 ± 0.0 | | 0.1 ± 0.0 | |

s.d. = standard deviation;
LOI = lost-on ignition.

III.1.3.2.2. Characterization

Among the factors influencing the mineralization rate, measurements under controlled conditions made it possible to ensure equivalent physicochemical conditions and microbial biomass across the samples.

Table 20 shows the aerobic mineralization potential for 20 days per quantity of Total Carbon in the full sediment (BOD_{20}^*). The values for all four sediments are low compared to typical agricultural soil (Salducci 2007), which ranges from 1.5 to 4.5 mgC/gTC/20 days and 20 to 30 mgC/gTC/20 days, respectively. No correlation between BOD_{20} and TC for the full sediment ($r^2 = 0.28$) could be established with all four sediment values. This finding may be attributed to the OM type, i.e. its biodegradability (Stevenson 1994; von Lutzow *et al.* 2007), and/or to OM interaction with the matrix sediment, i.e. its bioaccessibility (Kleber *et al.* 2007; Dungait *et al.* 2012), which would make these parts non-bioavailable.

Accordingly, Table 20 also identifies the C/N and C/P ratios for samples as parameters affecting BOD_{20}^* . In a sediment, the microorganism community could be viewed as dominant (Lewis 2010). Among microbial macronutrients, the mass intake of elements $C > N > P$ is the highest, and the total biodegradability of organic C is limited by both N and P intake. Using the expressions of C/N and C/P ratios, Paul and Clark (1996) reported the ratios $C/N < 20$ and C/P

< 300 as necessary for OM biodegradation in the soil matrix. Consequently, under these conditions, such soil OM is qualified as unstable. C/N and C/P ratios influence the kinetic and transformation pathways of OM (Elser *et al.* 2007; Fanin *et al.* 2013); the metabolism rate is considered to be slow for C/N > 12 and fast for C/N < 9 (Touratier *et al.* 2001; Roudaut *et al.* 2011).

Table 20: Biodegradability and global characterization of raw sediments.

| Whole sample | CPL | | CSG | | SP | | VF | |
|--|-----------------------------|------|-----------------------------|------|-----------------------------|------|-----------------------------|------|
| | mean value | s.d. |
| BOD₂₀ (mgO₂) | (7 ± 2).10 ¹ | | (9 ± 4).10 ¹ | | (4 ± 3).10 ¹ | | (3 ± 1).10 ¹ | |
| BOD₂₀* (mgO₂/gTC) | 9 ± 3 | | 12 ± 5 | | 4 ± 3 | | 4 ± 2 | |
| C-CO₂ (mgC/gTC) | 3 ± 1 | | 5 ± 2 | | 2 ± 1 | | 2 ± 1 | |
| C/N ratio | 17 ± 10 | | 10 ± 0 | | 12 ± 0 | | 7 ± 5 | |
| C/P ratio | 45 ± 2 | | 38 ± 1 | | 74 ± 1 | | 20 ± 1 | |
| TC (mgC) | (9.2 ± 0.5).10 ² | | (8.2 ± 0.2).10 ² | | (9.4 ± 0.2).10 ² | | (3.5 ± 0.2).10 ² | |

BOD₂₀ = Biochemical Oxygen Demand on 20 days for 10g of sample;

BOD₂₀* = Biochemical Oxygen Demand on 20 days for 1g_C;

C-CO₂ = quantity of carbon mineralized on 20 days for 1g_C;

TC = total carbon on 10 g of sample.

The full sediment characterization shows that phosphorus (P) was not limited to microorganism growth for each sediment (C/P_{max} = 74 < 300), whereas the C/N ratio varied from 7 (VF) to 17 (CPL). Nevertheless, no correlation between the C/N ratio and BOD₂₀* could be observed in the sediment matrix (r² = 0.20).

Indeed, only a fraction of OM actually contributed to the sediment BOD₂₀, and this fraction may depend on the OM configuration. Humins from soil rich in an aromatic structure (Piccolo 2001) and with a C/N ratio ranging from 9 to 14 (Lopez-Sangil and Rovira 2013) is considered as a weakly reactive and stable OM; this type of OM should not contribute to BOD₂₀ (Liang *et al.* 2008). Many studies on soil have shown that the smaller the particle size fraction, the more stable the OM, due to its higher interactive strength (Chefetz *et al.* 2002; Cyle *et al.* 2016). In examining the "particle size distribution" part of Table 19, the impact of matrix sediment size fraction (%) cannot be clearly established with respect to BOD₂₀ (sand % (63 µm-2 mm); silt % (2-63 µm); clay % (< 2µm), r² with BOD₂₀ = 0.4, 0.4 and 0.007, respectively).

To determine the set of parameters affecting OM bioavailability, a multi-step OM extraction protocol from the soil matrix was evaluated in order to extract the potentially bioaccessible OM from dam sediment. This method was then coupled with the aerobic biomineralization potential by means of a 20-day incubation for each extraction step applied to the dam sediment matrix.

III.1.3.2.3. Chemical extraction and total BOD

III.1.3.2.3.1. Total extracted carbon

Table 21 presents the Total Extracted Carbon (TEC) (i.e. sum of C from each extracted phase) by both chemical extraction (CEC) and densitometric step extraction (DEC). The extraction protocol extracted more than 61% of the total carbon (TC) of samples. The OM present in the H residue was determined to be humin, hence non-bioavailable, whereas the OM extracted after the first step (Phase A) was found to be labile OM from the soil organo-mineral matrix (Lopez-Sangil and Rovira 2013). When comparing total BOD₂₀^{*} with the yield of carbon extraction (TEC/TC), it is revealed that extractability does not explain OM accessibility; unexpectedly, this trend indicates that as the extracted carbon % increases, BOD₂₀^{*} decreases ($r^2 = 0.28$). Rovira *et al.* (2010) did in fact consider only the first extracted OM Phase (A) to be "labile", while the other phases interacted more extensively with the soil matrix. As such, a comparison of BOD₂₀^{*} with the percentage of Total Carbon Extracted (% TEC) during the sequential extraction is proposed herein. Moreover, this result is in agreement with Mikutta and Kaiser's work (2011), which compared biological and chemical oxidation on mineral matrices, in revealing that the two oxidations were not linked and therefore that chemically removable organic carbon was not representative of the biological oxidation process.

Table 21: Comparison between BOD₂₀ and carbon extracted by means of chemical, densitometric and total extraction processes.

| Whole sample | CPL | | CSG | | SP | | VF | |
|--|-----------------------------|------|-----------------------------|------|-----------------------------|------|-----------------------------|------|
| | mean value | s.d. |
| BOD₂₀[*] (mgO₂/gC_{tot}) | 9 ± 3 | | 12 ± 5 | | 4 ± 3 | | 4 ± 2 | |
| CEC (mgC) | (5.1 ± 0.8).10 ² | | (5.8 ± 0.4).10 ² | | (8.9 ± 0.4).10 ² | | (2.1 ± 0.5).10 ² | |
| PEC (mgC) | 45 ± 4 | | 49 ± 5 | | 43 ± 2 | | 55 ± 4 | |
| TEC (mgC) | (5.6 ± 0.8).10 ² | | (6.3 ± 0.5).10 ² | | (9.4 ± 0.4).10 ² | | (2.7 ± 0,6).10 ² | |
| TEC/TC (%) | 61 | | 77 | | 92 | | 78 | |

CEC = chemical extracted carbon;

DEC = densitometric extracted carbon;

TEC = total extracted carbon.

III.1.3.2.3.2. Extraction phases

Carbon distribution differs across extraction phases (from 0.6% to 32%), yet the distribution trend remains similar among all the various samples. Phases B through F and H, according to Lopez-Sangil and Rovira (2013), constitute the main portion of carbon in the sediment, i.e. from 84% to 93% of TEC.

Figure 44 presents the carbon distribution in each OM phase, based on quantity of C extracted during each extraction step, expressed as a % of TC. The A through F extraction steps were evaluated for OM extraction in acknowledging increasingly strong interactions with the organo-mineral matrix (Rovira *et al.* 2010). Phases H and B accounted for the main carbon reserve (from 44% to 55% of TC), with 21% to 32% and 18% to 25% of TC, respectively. Phases C and D came next, with 12% to 14% and 14% to 17%, respectively, while E and F made up between 5% and 10%. For Phases A and G, associated with the labile OM, the former represented just a small share of TC (from 0.6% to 1.2%), while the latter accounted for between 6% and 15% of TC.

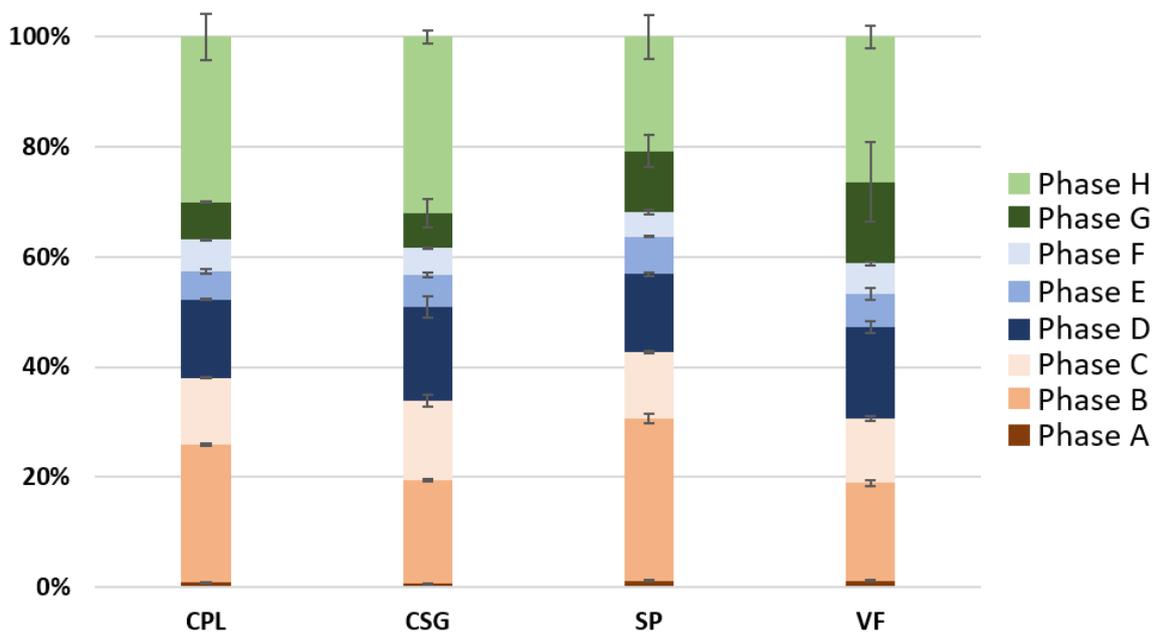


Figure 44: Extracted carbon distribution among the various linked OM Phases (A to H), expressed in % of total carbon (TC) (Phases A to F: n = 2; Phases G and H: n = 1).

The relationship between % of linked OM from each step (Figure 44) and the corresponding BOD_{20}^* value of the four sediments (Table 20) can only be described with a positive correlation for Phases C, D, E, F and residual H, with values equal to 0.95, 0.97, 0.86, 0.71 and 0.90, respectively. Consequently, even though these OM phases were found to be interacting strongly with the matrix (Lopez-Sangil and Rovira 2013), they could still be involved in OM aerobic biodegradation dynamics in the sediment. Moreover, the amounts of linked OM in the free or weakly-linked phases (i.e. A and G) revealed a weak correlation with BOD_{20}^* ($r^2 = 0.10$ and 0.07, respectively), which suggests that interactions with the organo-mineral matrix were not the main factor in stabilizing OM. Lastly, it was difficult to correlate the overall sediment BOD_{20}^* with either OM type by the C/N ratio or strength of OM interaction with the organo-mineral matrix. The BOD will therefore be studied for each stage of the physicochemical extraction process. For each extraction step, $|BOD_{20}|_L^*$ is initially established from the OM of the phase still bound to the organo-mineral matrix.

III.1.3.2.4. Potential bioavailability of the linked organic matter fractions

The BOD study on residues has made it possible to characterize the bioavailability of each OM pool, linked to the sedimentary matrix measuring the biomineralization content. These results allow identifying the proportion of each pool involved in the total OM mineralization, expressed as a percentage of BOD₂₀ (Figure 45) in order to determine the mineralization rate of each OM fraction, i.e. its capacity to be mineralized, as expressed in mgO₂/mgC (Figure 45.a).

The $|BOD_{20}|_L^*$ values for each OM fraction are shown in Figure 45.a, while the distribution of BOD₂₀ ($BOD_{20(n)}/BOD_{20}$ in %) in the sediment is depicted in Figure 45.b. For all sediments, the OM in Phase A, which represents less than 2% of TC in the sediment, has a $|BOD_{20}|_L^*$ value much higher than the others: from 1 to 6 mgO₂/mgC_(A). The Phase A OM however is not the only one contributing to BOD₂₀, with just 6% to 22% of the full sediment biomineralization. Phase G (free particulate OM) accounts for over 10% of TC in the sediment; for each sample, this phase constitutes the second unstable OM fraction, with 0.5 to 1 mgO₂/mgC_(G), and strongly contributes to BOD₂₀ (from 15% to 46%). The third unstable constant OM fraction, with 0.1 to 0.2 mgO₂/mgC_(B), is B (which accounts for more than 15% of TC); its strong contribution to BOD₂₀ ranges from 22% to 41%. Except for Phase E from CPL sediment (0.6 mgO₂/mgC_(E) and 30% of the BOD₂₀ contribution), the mineralization rates for Phases C, D, E, F and H are, on the whole, very weak (from 0.0 to 0.1), which makes them negligible. Moreover, their $|BOD_{20}|_L$ value is not constant for the four sediments and contributes from 0% to 30% of BOD₂₀, with an average contribution from these 5 phases corresponding to 25%.

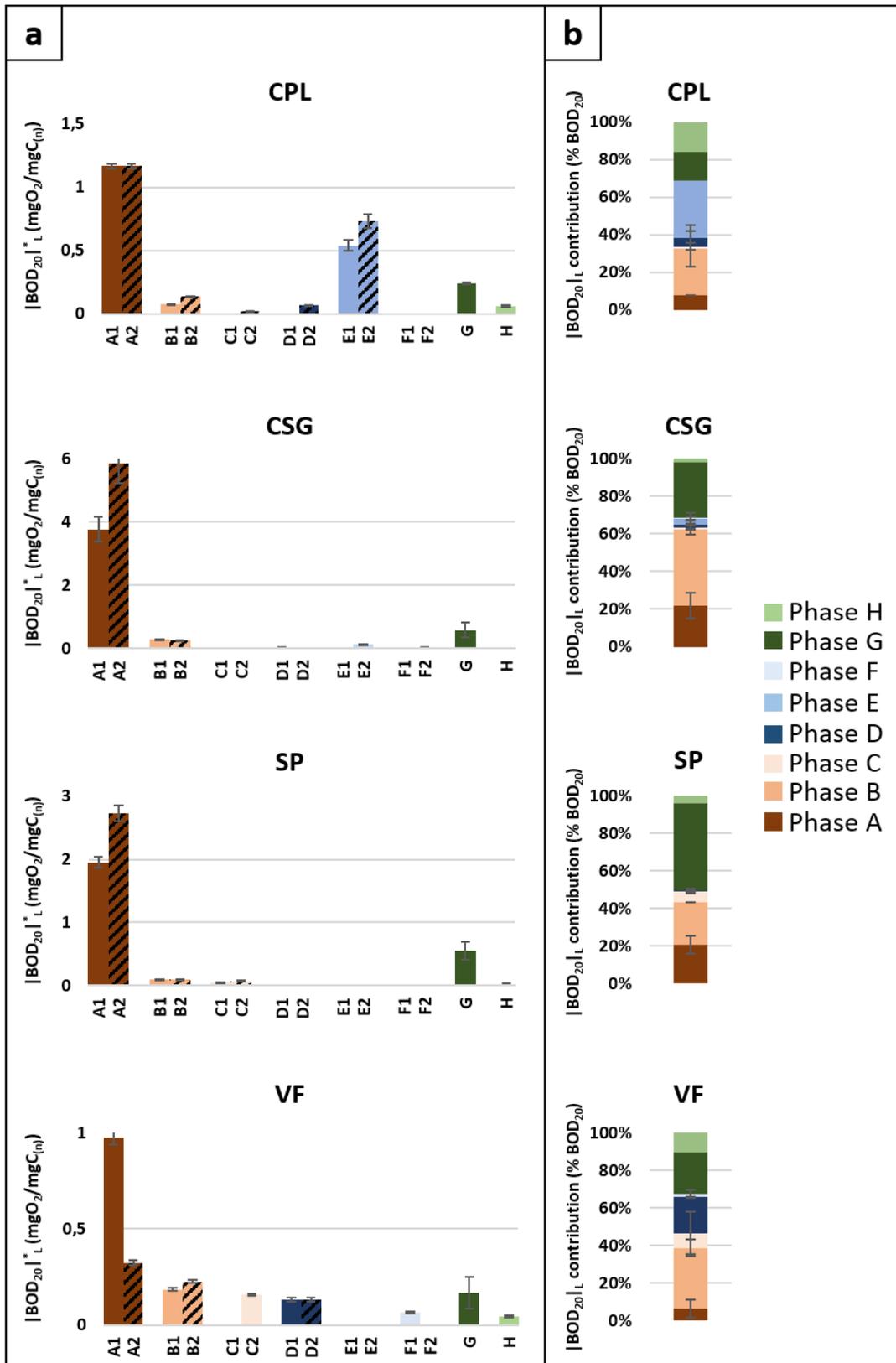


Figure 45: a) Biological Oxygen Demand in 20 days for the extraction phases still in the sediment, $|BOD_{20}|^*_{L}$, as determined through the residues ($mgO_2/mgC_{(n)}$); b) contribution of Biological Oxygen Demand in 20 days for each phase, $BOD_{20(n)}$, up to the full sediment Biological Oxygen Demand in 20 days, BOD_{20} , expressed as in % terms.

Even if the OM included in Phase A could be considered labile and hydrosoluble (Rovira *et al.* 2010), thus possessing the highest aerobic biomineralization rate, the other phases are biodegradable: these results are to be expected from Phase G, which is described as particulate OM, with few or no links to the organo-mineral matrix. However, this biodegradability rate is less than the OM from Phase A (by a factor of 4 to 6). Similarly, an ease of biomineralization would be more readily unexpected from Phase B, which is perceived as OM linked to the organo-mineral matrix, like for other phases (namely C, D, E and H). In contrast with many studies (Mora *et al.* 2007; Rovira *et al.* 2010), which consider the labile phase (A) as the main pool of OM biomineralization, in our case Phase A contributes weakly to BOD₂₀. Moreover, uncertainty over the C/N type of each phase arises. Figure 46 presents the C/N ratio for OM extracted during an extraction step for all four sediments, along with the average C/N for each extraction step.

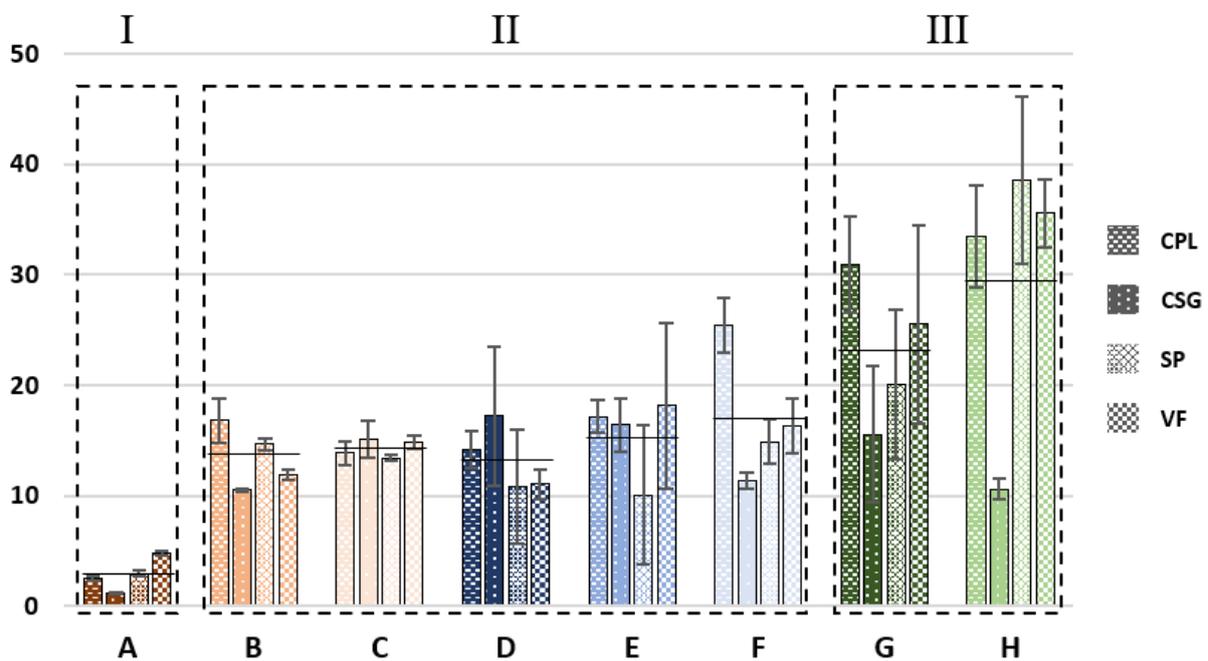


Figure 46: Characterization of the C/N ratio for the various extraction phases (Phases A to F: n = 2; Phases G and H: n = 1).

The C/N ratio increases (from 5 to 30) with the extraction step and is highest in Phase H residue (average: 30). The high C/N (25) of particulate OM in extraction G could be due to allochthon OM, e.g. tree leaves whose C/N ranges between 25 and 30 (Meyers and Ishiwatari 1993). Three types of OM may be defined as follows, in accordance with Roudaut *et al.* (2011) and Winkler (2012):

- Type I (fraction A): mean C/N < 9;
- Type II (fractions B, C, D, E and F): mean C/N from 12 to 20;
- Type III (fractions G and H): mean C/N over 20.

The Phase A OM corresponds to a weak bond, which is easily mobilized in the aqueous phase and accessible by microorganisms; moreover, its global chemical nature is characteristic (type I, C/N < 5). These two parameters can explain an aerobic bioavailability potential much higher than that of the other phases. Regardless, Phase A OM is the only one that displays a correlation between $|BOD_{20}|_L$ and C/N ($r^2 = 0.80$). Phase G OM, i.e. “weakly bound OM”, is of type III (with a high C/N) and could suggest its predominant terrestrial origin (Ittekkot *et al.* 1986; Bayarsaikhan *et al.* 2016) while explaining the lower mineralization rate than that of Phase A (by a factor of 4 to 6). However, the C/N ratios of Phases B through F are of the same type (II). In assessing the mineralization potential of these phases, estimated as being increasingly linked to the organo-mineral matrix, their bioavailability should be less straightforward to assess. Phase B, as compared to C, D, E and F, does indeed have the same C/N ratio yet possesses a higher mineralization potential. As such, if this hypothesis is true, all “free OM”, i.e. “extracted OM”, from Phases B through F should feature the same potential aerobic biodegradability over 20 days ($|BOD_{20}|_{F^*}$).

A discussion on the OM dynamics of Phases C, D, E, F and H is required, as previously noted, since: i) the correlation between the % of OM extracted during step n (Figure 44) and BOD_{20}^* (Table 21) could be described with a positive correlation and r^2 for Phases C, D, E, F and residual H, equal to 0.95, 0.97, 0.86, 0.71 and 0.90, respectively, for the four sediments; ii) these organic fractions represent a significant share of the sedimentary OM, from 27% to 67% (average: 47% of TC); and iii) they still contribute from 0% to 30% of BOD_{20} , with an average contribution for the total of these 5 phases equal to 25%. Perhaps the OM from these 5 stable phases interact with other so-called labile OM, as well as with Phases A and B. Kleber *et al.* (2007) actually presented a multilayer OM organization with mineral phases; according to this model, the OM is organized into three main layers. The first layer, i.e. stable OM, is in direct contact with the mineral phase. The other less stable layers are linked to the first layer through a hydrophobic interaction and/or divalent cations. As shown in Table 19, the proportion of Ca + Mg in the sediment is correlated with BOD_{20}^* ($r^2 = 0.69$). In this context, the OM from Phases C, D, E, F and H could be viewed as an organo-mineral layer relying on interactions and physical occlusion to other species (Qiang *et al.* 1994), as well as OM from Phases A and B. Indeed, the rate of aerobic mineralization is less than 100% (average: 84% of C biomineralized in Phase A, see Figure 45, thus attesting (in the theoretical model described above) to at least a very weak interaction with the organo-mineral matrix. Nevertheless, if the OM is weakly linked to the organo-mineral matrix, like for Phase A, the C/N ratio does affect its biodegradability rate.

III.1.3.2.5. Aerobic biodegradability of “free” phases A, D and F

In order to consider whether the bioavailability of OM is determined by its nature or its interactions with the organo-mineral matrix, the aerobic biomineralization of the fraction after extraction (i.e. free OM) is compared for Phases A, D and F across all four sediments. Due to the differing compositions of the extraction phases, salt was added to the phases so as to evaluate the biomineralization of OM under similar conditions. The measurements on extraction phases B and C could not be performed because the chemical extractants (borate and pyrophosphate, respectively) produce antimicrobial activity. Figure 47 shows the $|BOD_{20}|_{F^*}$ ($mgO_2/mgC_{(n)}$) values for Phases A, D and F.

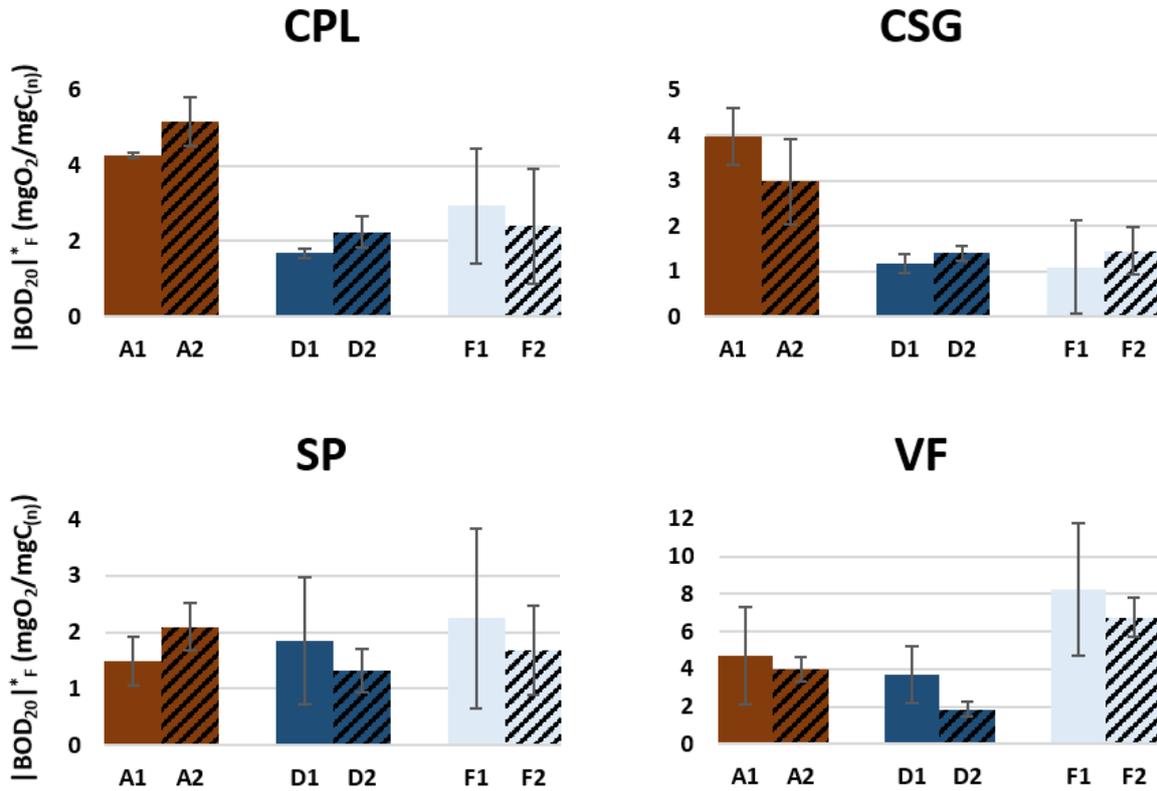


Figure 47: Biological Oxygen Demand of the free OM extracted Phases (A, D, F), as directly determined on the extracted phases (in mgO₂/mgC_(n)).

Results of the mineralization potential operating on the extracted phases indicate that when OM is extracted (OM_F) from Steps D and F, it becomes aerobically bioavailable by the microorganisms. Moreover, statistical analysis between the |BOD₂₀|_F* of Phases A, D and F conducted on each sediment using the ANOVA test (**p = 0.01) does not reveal any statistical differences. It can thus be assumed that the mineralization capacity of OM_F between the various fractions remains the same overall. Moreover, the OM of Phases D and F, defined as weakly bioavailable, are as quickly biodegradable as the Phase A OM, which is associated with easily biodegradable matter.

Consequently, if the OM from fractions D and F is accessible for microorganisms due to dissociation with the organo-mineral matrix, it would then be at least as aerobically bioavailable as the labile one (Phase A). For instance, the C yield mineralization was determined by converting |BOD₂₀|* into % of carbon of phases mineralized over 20 days for [OM_L vs. OM_F] (Figure 45.a vs. Figure 47) for Phases A, D and F: [88 ± 1% vs. 67 ± 1%]; [0.1 ± 0% vs. 60 ± 20%], [0 ± 0% vs. 74 ± 20%], and [44 ± 0% vs. 177 ± 15%]; [1 ± 0% vs. 74 ± 7%], [0 ± 0% vs. 100 ± 0%], for CSG and CPL, respectively. Hence, once the OM is available, it is highly biodegradable, with a C mineralization yield greater than 44% over 20 days for OM_L Phase A, and even for those phases of limited bioavailability once linked with a C mineralization yield, i.e. greater than 40% over 20 days for OM_F Phases D and F.

Some of the literature has associated the various soil OM mineralization contents with the type, composition and structure of the OM (Hedges and Parker 1976). Herein, the various C/N ratios

of OM from Phases A (C/N type I) and D-F (C/N type II) do not significantly alter mineralization kinetics when the OM is free.

When OM is linked to the organo-mineral matrix, its degree of accessibility most significantly affects its biodegradability. In other words, if the OM is not accessible by microorganisms, i.e. not bioaccessible, it is therefore not available (i.e. not bioavailable) and not degraded (i.e. not biodegraded). On the other hand, if the OM is free or weakly linked to the organo-mineral matrix, then the C/N ratio exerts the greater impact on biodegradability when comparing various sediment samples. This finding has been verified for the OM from Phase A. Regardless, the Phase A OM is the only one that displays a correlation between $|BOD_{20}|L$ and C/N ($r^2 = 0.80$) in analyzing the four samples. The OM becomes free after extraction (Figure 47) and appears to demonstrate the same biodegradability rate for a specific sample regardless of its C/N ratio.

Organic matter mineralization from dam sediment thus seems to be mainly conditioned by its interactions with the organo-mineral matrix. Nevertheless, the extraction conditions of the strongly-bound OM (using NaOH solution) could modify the OM, especially via hydrolysis reactions, and especially regarding this impact; hence, the non-impact of chemical treatment on OM_F (0.1M NaOH for 24 h) from Phases A, F and H has been verified. Along these same lines, the various OM families considered as easily biodegradable are tested proteins (SAB) and carbohydrates (cellulose and starch). For the protein compounds, no hydrolysis of the peptide bonds has been observed with a quantification when using the Lowry method: the initial absorbance at 750 nm equals 0.201 ± 0.006 ($n = 3$), and for the exposed sample 0.201 ± 0.005 ($n = 3$). The polymeric carbohydrate is starch and cellulose α (1-4) and α (1-6) bonds, and β (1-4) bonds, respectively. The polymeric structure is monitored by means of Size-Exclusion Chromatography. The starch and cellulose, both in the initial state and after exposure to the aqueous 0.1 M NaOH solution, showed no modification in elution and the same fingerprints (Figure 48).

This NaOH treatment did not hydrolyze BSA or the polymeric carbohydrate; therefore, it can be considered that this extraction method does not hydrolyze extracted OM and moreover concluded that the stabilization of OM from dam sediment is induced mainly by interaction with the organo-mineral matrix and not by the C/N ratio.

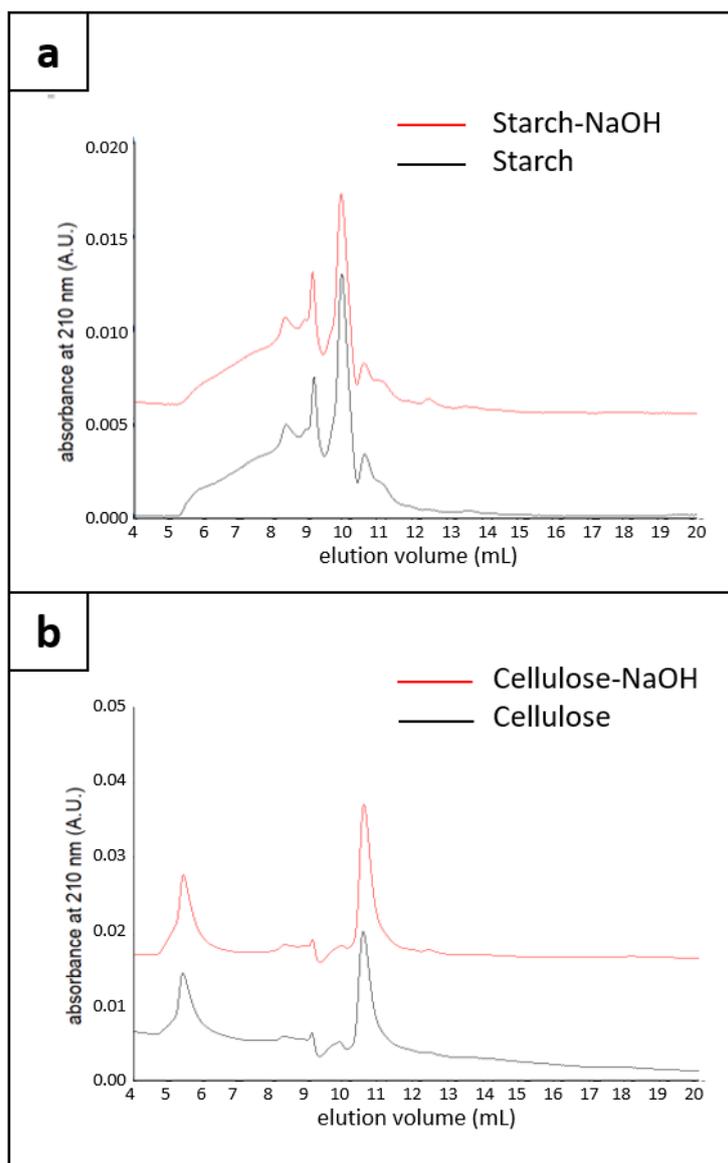


Figure 48: Analysis of the impact of 0.1 M NaOH with Steric Exclusion Chromatography a) on starch; b) on cellulose.

III.1.3.3. Conclusion

The organic matter (OM) bioavailability of dam sediment has been studied through direct means by coupling a 7-step OM sequential extraction method with its aerobic biomineralization measurement. The overall OM of the four sediments studied herein is not deficient in its phosphorus element but does feature a C/N ratio ranging from 7 to 17. Moreover, we observed that the overall biochemical oxygen demand (BOD) was not correlated with either the C/N ratio or total carbon extracted by the sequential extraction method.

The BOD estimation on the various OM fractions included in the organo-mineral matrix has shown that the highest bioavailability rates were correlated with the first extraction phase and then with the particulate fraction. However, the other fractions, more strongly bound to the matrix, exhibit a lower bioavailability rate. We also demonstrated that if the bioavailability measurement were conducted on the free extracted phases (i.e. A, D and F), then the BOD analysis would also indicate a biodegradability rate during the first free phase, regardless of the C/N ratio type for this phase. For dam sediments, bioaccessibility and therefore bioavailability of OM are mainly influenced by the degree of interaction with the organo-mineral matrix and not by chemical structure. The free extracted phases, i.e. A, D and F thus display an aerobic mineralization above 60% over 20 days, whereas this rate remains less than 1% for the entire sediment.

III.1.4. Comparaison de biodégradation de la matière organique en condition aérobie et anaérobie

III.1.4.1. Introduction

Les études précédentes montrent que l'évolution de la MO dépend principalement des interactions avec la matrice sédimentaire. Par conséquent, à partir de la distribution du stock de C entre les différentes phases, et de la dynamique de minéralisation de chacun de ces groupes de MO, il serait possible de prédire l'évolution de la MO. Nous avons voulu vérifier avec un protocole simple, que les groupes de MO extraits séquentiellement (3 groupes de MO qualifiés de labile, faiblement lié, et très fortement lié) ont une réalité en termes de bioaccessibilité, et donc de biodégradabilité décroissante.

Les groupes de MO, établis d'après un protocole d'extractions séquentielles, n'ont pas de pertinence en tant que compartiment. Il est probable qu'à l'état naturel les différents groupes de MO soient connectés. Par ailleurs, les résultats précédemment obtenus, sont basés sur la dégradation de la MO en conditions aérobie alors que les organismes aérobies et anaérobies présentent des différences métaboliques (Calvet *et al.* 2015).

Les études comparatives de l'évolution de la MO, en condition aérobie et anaérobie, considèrent la capacité de chacun des métabolismes à dégrader la MO. Ces études détaillent, les différents mécanismes métaboliques, propres à chacune des conditions, mis en jeu pour dégrader les différents types de MO (Hansen et Blackburn 1991 ; Agarry *et al.* 2008 ; Shao *et al.* 2013). Ainsi, l'affinité entre la MO et les micro-organismes aérobie ou anaérobie, est déterminée à partir de la capacité de chacun à dégrader la MO. Les travaux de Kristensen *et al.* (1995) sur l'évolution de la MO du sédiment marin, en conditions aérobie et anaérobie, déterminent la disponibilité de cette matière en fonction de sa nature. Ils supposent également que les processus de mobilisation de la MO sont soit non limitants, soit similaires dans les deux conditions. Mais aucune étude spécifique ne s'intéresse à la bioaccessibilité de la MO dans ces différentes conditions.

Ces incertitudes ne remettent pas en question le rôle central de la bioaccessibilité comme paramètre de transformation de la MO en fonction du type de micro-organisme, mais soulignent le manque de connaissance sur les modes de déstabilisation de la MO selon les conditions du milieu.

Dans ce contexte, il a semblé intéressant d'observer l'évolution des différents groupes de MO, étudiés de façon séparée dans les travaux précédents, dans des conditions plus proches de leur état naturel. Pour cela, nous avons mesuré, après 20 jours d'incubation, en condition aérobie et anaérobie, l'évolution de la MO du sédiment total et dans chacune des phases extraites. Pour cela une extraction séquentielle sacrificielle de la MO a été réalisée en début et fin d'incubation sur deux sédiments. La distribution de la MO sera évaluée par rapport à la répartition en C et N. Ces analyses complémentaires permettront i) d'étudier la dynamique de la MO dans le sédiment brut et d'identifier d'éventuels transferts entre les groupes de MO ; et ii) de comparer la distribution de la MO au cours de son évolution en condition aérobie et anaérobie.

III.1.4.2. Résultats

Nous avons appliqué le protocole d'extraction chimique de la MO des sédiments, à deux échantillons de sédiment superficiel différents provenant des retenues de Champanglard (CSG) et de Saint Pardoux (SP). Ces échantillons ont été incubés en condition aérobie et anaérobie à 20°C. L'extraction séquentielle de la MO a été appliquée au sédiment à $t = 0$ et après 20 jours d'incubation ; l'expérience est menée en duplicat.

La distribution du C et du N entre les différentes phases d'extraction et l'évolution de cette distribution au cours de l'incubation aérobie et anaérobie, sont présentés dans les figures ci-après.

III.1.4.2.1. Distribution de C et N de la matière organique extraite

La distribution en C, avant et après incubation du sédiment à 20°C (Figure 49), montre que l'évolution de la MO dans ces matrices est lente, il n'y a ainsi aucune des phases extraites qui présente une diminution C de plus de 50%. En faisant le bilan de la quantité totale de C du sédiment, à partir des quantités contenues dans chacune des phases, nous remarquons que le taux de minéralisation du C est compris entre 2 et 10 $\text{mg}_C/\text{g}_{\text{sédiment}}/20\text{jours}$. De plus, ce taux de minéralisation est du même ordre de grandeur pour des conditions aérobie ou anaérobie, avec des cinétiques de minéralisation pratiquement similaires.

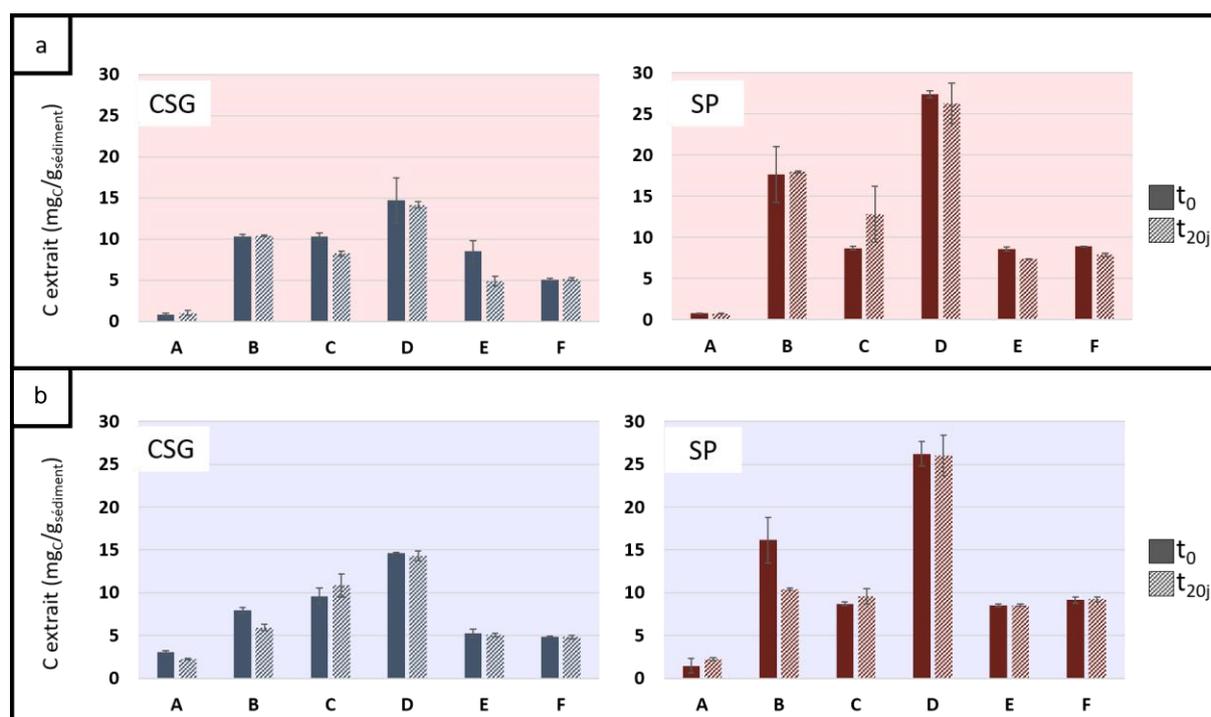


Figure 49 : Taux de C extrait aux différentes phases d'extraction des échantillons de sédiment de CSG et SP, exprimés $\text{mg}_C/\text{g}_{\text{sédiment}}$, à $t = 0$ et après 20 jours d'incubation a) en condition aérobie, et b) en condition anaérobies ($n = 2$).

La distribution de l'azote dans le sédiment est illustrée à la Figure 50. Nous remarquons que la quantité totale de N présente dans le sédiment, déterminée à partir des quantités contenues dans chacune des phases, est stable au cours de l'incubation en condition aérobie et anaérobie. Respectivement pour CSG et SP, ces concentrations initialement de 6,7 mg_N/g_{sédiment} et 5,5 mg_N/g_{sédiment}, sont de 6,7 mg_N/g_{sédiment} et 4,3mg_N/g_{sédiment} après incubation aérobie, et sont de 6,6 mg_N/g_{sédiment} et 5,2 mg_N/g_{sédiment} après incubation anaérobie. Etant donné les ratios C/N des sédiments (entre 12 et 18) et la faible minéralisation globale détectée en C, on peut comprendre que mesurer la disparition globale du N sera difficile.

Globalement, et contrairement à ce qu'on aurait pu attendre, ce ne sont pas les taux de C contenu dans les premières extractions, et donc associé à la MO labile et faiblement liée (A, et B), qui ont diminué le plus après 20 jours d'incubation. Au contraire, le taux de C de la phase A à parfois augmenté. Ce comportement n'est pas retrouvé pour l'évolution de N, en condition anaérobie en particulier. On remarque que certaines phases, comme la A, voient légèrement augmenter leur taux de C ou de N après 20 jours d'incubation, d'autres sont stables (taux de C, pour la phase D) et d'autre diminuent effectivement (taux de C, pour la phase E en aérobie). Or cette dernière est réputée comme étant en interaction forte avec la matrice (Lopez-Sangil et Rovira 2013). Ces observations montrent un remaniement dans la répartition de la MO, et que 20 jours d'incubation ont été suffisant pour que les microorganismes puissent commencer à minéraliser de la MO en forte interaction avec la matrice.

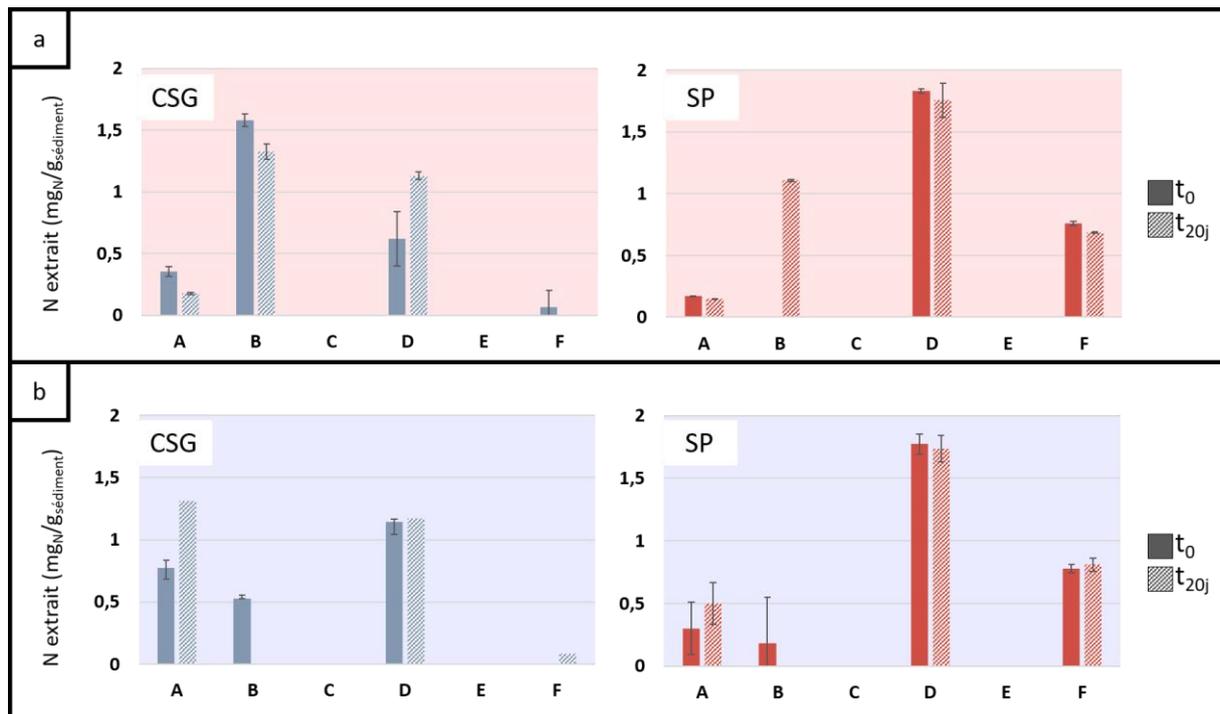


Figure 50 : Taux de N extrait aux différentes phases d'extraction des échantillons de sédiment de CSG et SP, exprimées mgC/g_{sédiment}, à t = 0 et après 20 jours d'incubation a) en condition aérobie, et b) en conditions anaérobie (n = 2).

III.1.4.2.2. - Evolutions de C et N selon les conditions du milieu

Dans un second temps, nous avons exprimé pour chaque phase, l'évolution des ratios de C ($\frac{\text{taux de C à 20 jours}}{\text{taux de C initial}} \cdot 100$), et N ($\frac{\text{taux de N à 20 jours}}{\text{taux de N initial}} \cdot 100$), entre 0 et 20 jours dans chacune des phases. Les résultats obtenus pour l'incubation en condition aérobie et anaérobie, exprimés en % de carbone initialement présent dans la phase étudiée, sont présentés à la Figure 51.

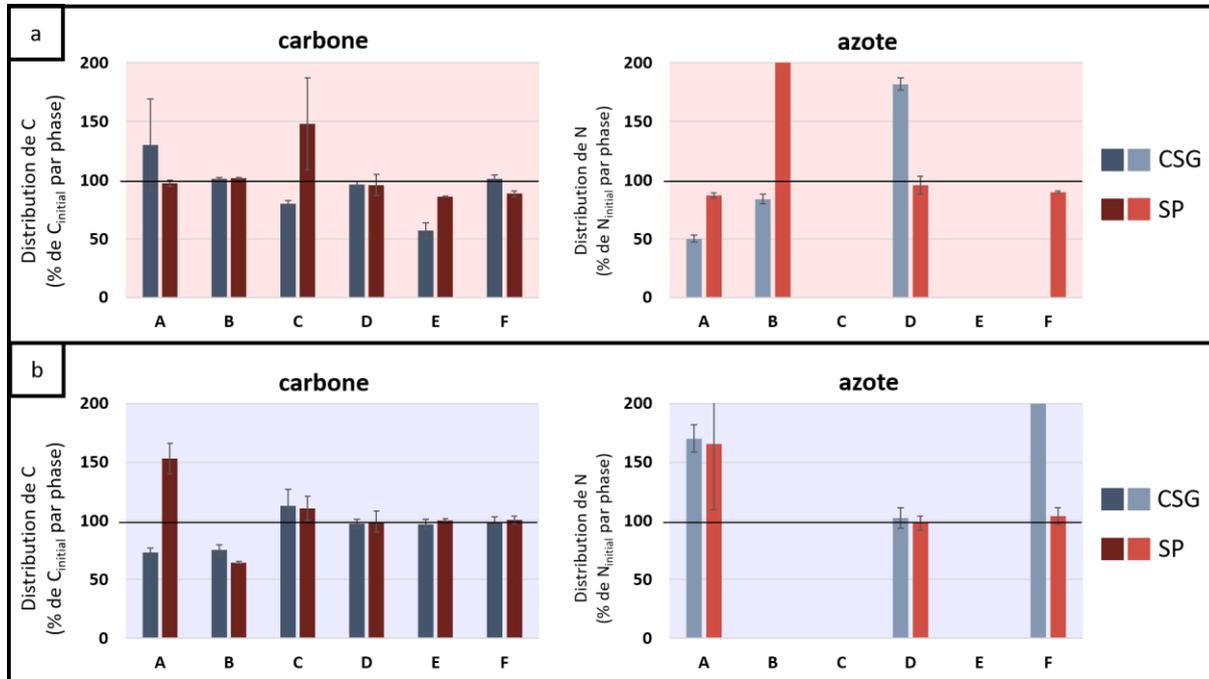


Figure 51 : Evolution des ratios de C et N dans les différentes phases d'extraction, pour les échantillons de CSG et SP, exprimés en % de $C_{initial}$ et % de $N_{initial}$ par phase, après 20 jours d'incubation a) en condition aérobie, et b) en condition anaérobie.

En condition aérobie, nous observons que la distribution du C dans la phase A ne présente pas d'évolution significative, et semble même augmenter pour CSG. Ces résultats, comparés avec ceux obtenus au chapitre III.1.3, montrent un transfert de MO des phases liés vers la phase labile. En effet, la MO hydrosoluble, extraite à la phase A, présente un taux de minéralisation qui permet une minéralisation totale de son stock initial en 20 jours. Cela peut s'interpréter par une déstabilisation de la MO d'autres phases, par exemple sous l'action d'enzymes hydrolytiques qui permet de la rendre accessible pour les micro-organismes. D'ailleurs la fraction de C dans la phase E, présente une diminution durant l'incubation (de l'ordre de 43% et 14%, respectivement pour CSG et SP). De même on observe une diminution de la fraction de C dans la phase C pour CSG, et dans la phase F pour SP. Par contre, nous pouvons remarquer que le stock de C dans les phases B et D sont constants. Pourtant en se basant sur le taux de minéralisation de la phase B, déterminé précédemment, il était attendu une diminution des quantités présentes dans cette phase. Les faibles taux de minéralisation de la phase D semblent indiquer une relative stabilité de cette fraction.

L'analyse du stock de N, met en avant une diminution pour la phase A comprise entre 50% et 13%, respectivement pour CSG et SP. De plus les quantités de N dans la phase D, pour CSG, et dans la phase B, pour SP, augmentent. Ces résultats, révèlent une dynamique importante de la MO au cours de l'incubation, mais ne permettent pas d'interpréter ces transformations.

III.1.4.2.2.1. Conditions anaérobies

L'évolution de la distribution, en condition anaérobie, suggère que ce métabolisme intervient préférentiellement au niveau des phases peu liées. Au cours de l'incubation, les quantités de C ne présentent pas d'évolution significative pour la phase C, et sont stables pour les phases D, E et F.

Le stock de C dans la phase A montre des évolutions différentes entre les échantillons. Au cours de l'incubation, nous observons une diminution de ce stock de 27% pour CSG, alors qu'il présente une augmentation de 52% pour SP. Ces résultats montrent une diminution significative du stock de C dans la phase B, 25% et 35% respectivement pour CSG et SP. Ces quantités, représentant $2,0 \pm 0,5 \text{ mg}_C$ pour CSG, et $5,7 \pm 2,6 \text{ mg}_C$ pour SP, recouvrent une part importante du C minéralisé durant l'incubation ($2,1 \pm 0,5 \text{ mg}_C$ et $4,2 \pm 1,2 \text{ mg}_C$, respectivement pour CSG et SP). L'évolution de la distribution du C en conditions anaérobie montre que la MO faiblement liée à une bonne capacité à être métabolisée par voie anaérobie.

L'évolution de la répartition du N montre que ces quantités d'azote dans les phases B à F sont stables, mais évoluent pour la phase A. La quantité de N présente une augmentation de 70% et 65%, respectivement pour CSG et SP. En se basant sur la répartition des différentes formes de N, établie durant l'étude sur la composition de la MO, nous pouvons supposer que ce N se trouve majoritairement sous forme ammoniacale et sous forme d'acides aminés, ce qui correspondrait aux métabolites de dégradation de la MO en conditions anaérobie.

III.1.4.3. Conclusion

En confrontant la répartition du carbone, avant et après la période d'incubation, nous constatons qu'il existe une dynamique dans la transformation du sédiment en conditions naturelles, qui ne peut pas être appréhendée en étudiant chaque groupe de MO de façon séparée. En effet, en condition aérobie, la MO labile et faiblement liée, étudiées séparément présentent des taux de minéralisation significatifs avec une réduction de la quantité de C sur 20 jours, alors que dans le cas du sédiment brut, les stocks de MO de ces deux phases restent stables durant l'incubation. Cela implique la présence de processus de transfert de la MO entre les phases au cours de son évolution et donc un changement de bioaccessibilité de la MO dans le temps. De plus, nous avons constaté des processus de dégradation spécifiques aux organismes aérobies et anaérobies. Nous avons pu remarquer, pour les échantillons étudiés, une déstabilisation de la MO fortement liée (associée aux phase C, E et F) en conditions aérobies, alors qu'en conditions anaérobie, l'évolution du stock de C montre une déstabilisation de la MO faiblement liée (associée à la phase B). Toutefois, cette différence ne permet pas de conclure sur l'impossibilité de ces métabolismes à transformer la MO des stocks qui sont stables sur 20 jours. Ces résultats montrent l'intérêt de mettre en place ce type d'expériences pour une durée d'incubation plus longue, ce qui permettrait d'observer l'évolution de la relation entre la MO et la matrice organo-minérale. Ces résultats montrent que les interactions MO-matrice suivent une évolution, qui est spécifique selon l'environnement aérobie ou anaérobie, avec le transfert de la matière avec une forte interaction vers des interactions plus faibles. Les conditions aérobies semblent plus propices, que les conditions

anaérobies, pour déstabiliser et rendre bioaccessible la MO fortement liée à la matrice, pour une incubation de 20 jours.

III.1.5. Conclusion intermédiaire

Cette première sous-partie, porte sur les processus et mécanismes impliqués dans les voies de transformation de la MO, des sédiments lacustres superficiels, en contexte de diagenèse précoce. Notre approche a été d'observer le potentiel de biodégradabilité de la MO en fonction de son « interaction » avec la matrice organo-minérale et de sa nature. Pour cela, nous avons employé une méthode d'extraction physico-chimique séquentielle qui extrait la MO en fonction de sa force d'interaction avec le sédiment. La nature de chaque groupe de MO extrait a été déterminée à partir de leur composition selon différentes grandes familles biochimiques, et de leur biodégradabilité déterminée par la demande biochimique en O₂.

Dans un premier temps, nous avons adapté et validé l'utilisation d'une méthode d'extraction de la MO du sol (granulométrie < 20 µm) au sédiment (granulométrie < 2 mm). La méthode utilise : i) un protocole classique qui vient des sciences du sol, qui permet d'extraire à chaque étape de la MO présumée spécifique de l'extractant, et ii) une dernière étape, qui est un protocole d'extraction densitométrique. Ce dernier permet d'extraire la MO particulaire libre, chimiquement non extractible, et ce, afin de s'adapter à des échantillons de granulométrie inférieure à 2 mm. Ce protocole permet d'extraire de façon séquentielle, de 70 ± 5% à 87 ± 2% du carbone total et de 61 ± 7% à 81 ± 5% de l'azote total. Cette méthode extrait et sépare la MO de plus en plus liée à la matrice sédimentaire, et permet d'obtenir différents groupes de MO selon leur « organisation » dans le sédiment. La MO extraite, peut ainsi être classée en « MO labile », « MO liée » et « MO particulaire », dont chacune représente respectivement 1 à 2%, environ 80% et 5 à 18%, du C total extrait ; et respectivement 5 à 10%, 75 à 80% et 3 à 6% du N total extrait.

Ce protocole d'extraction, appliqué à quatre sédiments, a été couplé à la caractérisation biochimique du C et à la composition chimique du N dans les différentes phases. Cette caractérisation, réalisée par des tests colorimétriques classiques, permet de différencier les formes du C et du N en grandes familles connues comme constituants majeurs de la MO naturelle. Le C a été associé à trois familles biochimiques : les phénols, les carbohydrates, et les matières organiques azotées comprenant les protéines et les acides aminés. Le N a été relié à quatre formes chimiques : ammonium, protéique, acides aminés et nitrates. Ces analyses, comparées avec la distribution élémentaire en C et N, ont permis de confirmer que ces familles sont représentatives de la MO du sédiment. Ainsi, cette expérience a permis de déterminer la composition globale de cette matière.

La matière carbonée se caractérise par une proportion majoritaire de phénols, allant de 55 ± 2% à 60 ± 5% ; les carbohydrates et les protéines représentent respectivement entre 21 ± 5% et 29 ± 7%, 14 ± 1% et 18 ± 1% de la MO carbonée ; et la part des acides aminés est négligeable. La matière azotée se caractérise par une proportion importante de protéines, entre 46 ± 7% et 56 ± 25% ; les acides aminés et l'ammonium représentent respectivement pour leur part de 20 ± 1% à 34 ± 2% et de 8 ± 11% à 28 ± 3% de la matière azotée ; et la contribution des nitrates au bilan de l'azote est négligeable. Ces résultats sont comparables à ceux obtenus sur des matrices de sol (Hobson et Page 1932 ; Sowden *et al.* 1977 ; Schulten et Schnitzer 1998).

La composition biochimique du C selon ces grandes familles, comparable entre les différentes phases, a montré que cette nature biochimique ne détermine pas l'organisation de la MO au

sein de la matrice et suppose que l'évolution de la MO dans le sédiment est régie par les interactions entre la MO et non par sa transformation qui impliquerait des différences de composition. L'organisation du carbone dans les quatre matrices sédimentaires étudiées, est conforme aux représentations du « soil continuum model », et suggère la représentativité de ce modèle à une matrice de sédiment lacustre.

La composition chimique du N entre les phases extraites a révélé des différences de distribution, qui mettent en évidence des interactions propres à certaines formes de matière azotée, susceptibles de contrôler son organisation dans la matrice. C'est notamment le cas de l'ammonium qui est préférentiellement associé au sédiment par des interactions faibles, des acides aminés qui sont notamment extraits durant la déstabilisation des interactions fortes de la MO, ou des nitrates associés à des composés sous forme oxydée. Ces résultats ont mis en avant l'importance d'étudier les formes de l'azote qui peuvent impacter son organisation et donc sa stabilité. L'ensemble de ces données ont montré que l'organisation du C et du N au sein du sédiment n'est pas contrôlée par les mêmes mécanismes. Toutefois, cette définition de la MO est générale et les composés constituant chacune des grandes familles étudiées peuvent présenter des différences importantes. En effet, au sein des carbohydrates, il existe différents monomères et polymères, avec des caractéristiques et des potentiels de biodégradation variés. De même, les protéines sont des molécules polymériques de taille variable (1 à 100 nm), présentant une structuration à plusieurs niveaux qui explique l'extrême variabilité de leurs propriétés. Ainsi une caractérisation plus détaillée de la MO pourrait amener des informations complémentaires sur l'évolution de cette matière. Dans cette optique, certains composés tels que les carbohydrates pourraient être étudiés plus en détails. Cependant, cette méthode d'extraction, susceptible d'impacter la nature de certains composés par des modifications de configuration et de conformation, ne permet pas l'identification précise des molécules biochimiques.

Les interactions organo-minérales, décrites comme facteur majeur dans les processus de stabilité de la MO des sols, ont été étudiées dans le cas de sédiments lacustres. L'évolution de la MO de certains groupes en condition aérobie, a été déterminée i) en présence d'interactions organo-minérales (associée à la matrice) et ii) en l'absence d'interactions organo-minérales (extraite de la matrice). La nature biochimique de la matière, comparable entre les groupes, a été complétée par le ratio C/N permettant de distinguer la MO. Le ratio faible de la MO libre hydrosoluble s'explique par la présence d'ion ammonium comme précédemment décrit. Les taux de minéralisation de la MO en interaction, pour chacun des groupes de MO liée ne correspondent pas avec le classement de la MO selon son ratio C/N mais correspondent à son degré d'attachement avec la matrice et suggèrent une évolution de la MO en fonction de son interaction avec la matrice. Pour la MO libre, constituée par la matière hydrosoluble et la matière particulaire libre, avec des C/N respectifs de 3 ± 2 à 5 ± 1 et de 16 ± 6 à 31 ± 5 , présente un taux de minéralisation important (de 1 à 6 $\text{mg}_{\text{O}_2}/\text{mg}_{\text{C}}$ et de 0,5 à 1 $\text{mg}_{\text{O}_2}/\text{mg}_{\text{C}}$, respectivement). Par contre, La MO faiblement liée présente des taux de minéralisation compris entre 0,1 et 0,2 $\text{mg}_{\text{O}_2}/\text{mg}_{\text{C}}$, généralement supérieurs à ceux observés pour la MO fortement liée (0,0 à 0,1 $\text{mg}_{\text{O}_2}/\text{mg}_{\text{C}}$) alors que ces matières présentent un C/N comparable de 13 ± 3 à 17 ± 6 . Ces taux de minéralisation sont supérieurs à ceux de la MO résiduelle présentant des taux de minéralisation nuls. Afin de distinguer le rôle des interactions organo-minérales et de la nature de la MO dans ces processus, nous avons étudié le taux de minéralisation de certains groupes extraits de la matrice. Une fois la MO extraite, les taux de minéralisation ont été nettement améliorés. De même, les taux de minéralisation comparables entre les différents groupes de MO extraite (entre 1 et 8 $\text{mg}_{\text{O}_2}/\text{mg}_{\text{C}}$), présentant des natures

différentes, ont permis de minéraliser la quasi-totalité de la MO en 20 jours. Ce type d'approche via une méthode d'extraction séquentielle a permis de mettre en lumière l'impact prépondérant de interactions organo-minérales sur l'évolution de la MO dans les matrices sédimentaire lacustres.

La MO expérimentalement définie comme « humique », extraite par des solvants alcalins, ne présente un caractère « réfractaire » que quand elle est associée à la matrice, mais présente une biodégradabilité importante une fois extraite (0 à 0,2 mg_{o2}/mg_C vs 1,8 à 8 mg_{o2}/mg_C). Ces résultats sont notamment en accord avec les travaux de Kögel-Knabner (2008, 2011), de Schmidt *et al.* (2011) et de Lehmann et Kleber (2015) sur des matrices de sol et qui replacent les interactions organo-minérales comme paramètre central et principal de stabilité de la MO. Cela vient appuyer la pertinence du « soil continuum model » pour décrire l'évolution de la MO au sein de ces matrices sédimentaires. L'impact de la nature de la MO, moins important, semble intervenir surtout dans les vitesses de minéralisation de la MO labile et ne peut être négligé. En effet, l'évolution de la MO labile constitue une part importante de la MO minéralisée dans le sédiment, permettant de supposer raisonnablement le rôle de cette matière et la nécessité de prendre en compte sa nature pour appréhender au mieux son évolution.

Enfin, nous avons voulu compléter cette étude sur le potentiel de biodégradabilité de la MO du sédiment en comparant son évolution en condition aérobie et anaérobie. Pour cela, l'évolution de la distribution de la MO entre les phases d'extraction au cours de l'incubation a été mesurée, sur deux sédiments durant 20 jours en conditions aérobie et anaérobie. Cette étude a été aussi menée en vue de suivre la MO spécifiquement mobilisée et métabolisée au sein du sédiment dans des conditions plus proche de la réalité. Les résultats ont montré que ces conditions ne permettent pas de déterminer les le taux d'évolution de la MO. Pour chacune de ces conditions, entre 2 et 7% du carbone a été métabolisé, et n'est plus dans la phase particulière du sédiment. L'évolution du stock de C dans chacune des phases a montré l'existence de transferts de matière entre les groupes d'extraction précédemment décrits car quelques soient les conditions, les stocks de C dans la phase labile, supposés être largement minéralisés en 20 jours, sont stables durant l'incubation. Ces transferts sont différents selon les conditions du milieu : en condition aérobie, la matière fortement liée semble préférentiellement déstabilisée alors qu'en conditions anaérobies la matière faiblement liée semble spécifiquement déstabilisée. De plus, ces données montrent une déstabilisation préférentielle de certains groupes de MO, selon les conditions aérobie ou anaérobie, qui est transférée vers la phase labile. Toutefois, cette étude réalisée sur 20 jours ne permet pas de déterminer la capacité de ces métabolismes à transformer les différents stocks de MO et l'importance des processus de transfert sur l'évolution de la MO, à long terme. Une étude similaire, réalisée avec des temps d'incubation plus long permettrait d'observer l'évolution de la relation entre la MO et la matrice organo-minérale à différents stades d'évolution et de renseigner les processus d'accessibilité à la matière de chaque métabolisme.

Sous-partie III.2

Outils de suivi de la matière organique

III.2. Outils de suivi de la dégradation de la matière organique

III.2.1. Introduction

La difficulté de mettre en place des voies de valorisation efficaces pour le sédiment, en particulier pour la fraction fine généralement riche en MO et accumulée en tête des retenues, impliquent une gestion de ces sédiments au niveau des retenues. Toutefois, cette accumulation de sédiments en tête de retenue, peut nuire à la pérennité de la production hydroélectrique et nécessite d'être corrigée par des chasses d'hydrocurage ou un curage total. Ces sédiments, stockés dans les retenues, représentent des volumes importants de carbone dont l'évolution va engendrer des difficultés de gestion : i) liés à la production de CH₄ lorsqu'ils sont accumulés dans les retenues et ii) liés à sa consommation en oxygène lors de sa remise en suspension dans le cadre d'opérations de chasses. Les résultats précédents, permettent de déterminer les facteurs de stabilisation de la MO, mais ne permettent pas d'établir un bilan quantitatif des transformations de la MO dans le sédiment.

Ainsi, nous nous sommes proposé d'étudier l'évolution de la MO des sédiments dans ces deux contextes. L'objectif de cette seconde partie est de rechercher des outils pertinents, permettant d'appréhender l'évolution de la MO pour chacun de ces contextes de façon simple. Par conséquent, les outils étudiés se devront d'être rapides, peu coûteux et faciles à mettre en œuvre. Cette partie est composée de deux sous-parties, traitant chacune d'un cas d'évolution de la MO.

Dans un premier temps, nous nous intéresserons à la MO accumulée dans le fond des retenues en conditions anaérobies, qui constitue une source potentielle de CH₄ lors de sa transformation. Ce gaz représente un double enjeu, il représente un gaz à effet de serre (GES) avec un pouvoir radiatif 35 fois supérieur à celui du CO₂ (GIEC 2013), mais peut également être valorisé sous forme de carburant. Les émissions de CH₄ dans ces milieux, longtemps considérées comme négligeables, ont révélé une contribution notable à l'échelle internationale, avec des émissions estimées entre 6 et 36 Tg de CH₄ (Saint Louis *et al.* 2000 ; Bastviken *et al.* 2004 ; Maeck *et al.* 2014 ; Raymond *et al.* 2013 ; Deemer *et al.* 2016). L'estimation des émissions de CH₄ vers l'atmosphère est complexe. Elles varient dans le temps et dans l'espace, nécessitant un suivi précis et régulier. De plus, les différentes voies de transfert du CH₄ du sédiment vers l'atmosphère, rendent l'estimation de ces émissions difficiles à mesurer. Ces estimations, qui ne considèrent généralement pas l'ensemble de ces voies (Bastviken *et al.* 2004), et les études mesurant l'ensemble de ces voies présentent des émissions de CH₄ et des contributions entre les différentes voies de transfert très différentes (Maeck *et al.* 2013 ; Descloux *et al.* 2017), mettant en avant la difficulté d'estimer précisément ces émissions.

Considérant les études de Bastviken *et al.* (2003, 2004), qui suggèrent la possibilité de déterminer les émissions de CH₄ des retenues vers l'atmosphère à partir de la production dans le sédiment, et la possibilité de modéliser les processus de transfert, la détermination des émissions de CH₄ vers l'atmosphère à partir des productions au niveau du sédiment pourrait constituer une solution plus simple à mettre en œuvre pour réaliser un suivi. Cette démarche, à l'inverse de ce qui est fait à l'heure actuelle, constitue une approche pertinente, à condition de pouvoir déterminer les productions de CH₄ dans le sédiment de façon simple. Dans ce contexte, le potentiel CH₄ du sédiment, réalisé en laboratoire, pourrait constituer un intérêt majeur dans la détermination des émissions, ainsi qu'être un élément d'estimation de la viabilité de l'emploi de ce sédiment comme matière première pour la méthanisation.

Au cours de cette étude, nous déterminerons le potentiel CH_4 de différents échantillons de sédiment d'une même retenue, à partir de mesures du biogaz produit durant son incubation *ex situ* en condition anaérobie et contrôlée. Ce potentiel, sera ensuite calculé et comparé à l'aide de différents outils susceptibles de permettre sa détermination dans un sédiment. Cette étude, présentée en français, sera traduite en anglais pour faire l'objet d'un article scientifique.

Dans un second temps, nous nous intéresserons à l'évolution de la MO dans le cas d'une remise au contact de l'atmosphère, comme dans le cas d'une chasse d'hydrocurage. Cette migration de sédiment en milieu oxygéné, entraîne une modification brutale des milieux aquatiques en aval, qui représente un risque pour ces écosystèmes avec l'épuisement du milieu en O_2 . Le dimensionnement de ce type d'opération, est généralement calculé en considérant les quantités de sédiment qui seront mises en suspension. La quantité de sédiment exportée est généralement déterminée à partir des quantités mesurées dans les cours d'eau en crue. Pourtant le sédiment de retenue, chassé durant ces opérations, est différent du sédiment alluvial. Plus fins et riche en MO, ce sédiment se retrouve également dans un contexte anaérobie prolongé avant d'être remis en suspension, pouvant par conséquent modifier sa demande en O_2 .

III.2.2. Outils pour déterminer le potentiel méthane d'une retenue

III.2.2.1. Introduction

Les projets de nouveaux grands barrages ou le dégel des étendues d'eau en zone polaire (Huttunen *et al.* 2003 ; Bastviken *et al.* 2004 ; Giles 2006 ; Lehner *et al.* 2011 ; Zarfl *et al.* 2014) contribuent à l'augmentation des retenues d'eau. Or, au sein des retenues, le C organique peut être stocké, notamment au niveau de sédiments, ou minéralisé, par des processus biologiques, et générer une production de méthane (CH₄) en condition anaérobie (Maeck *et al.* 2013, 2014). Au niveau mondial, les flux de C des plans d'eau vers l'atmosphère, sont estimés entre 260 et 520 TgC par an sous forme de dioxyde de carbone (CO₂), et entre 6 et 36 Tg C par an sous forme de CH₄ (Saint Louis *et al.* 2000 ; Bastviken *et al.* 2004 ; Maeck *et al.* 2014 ; Raymond *et al.* 2013 ; Deemer *et al.* 2016). Ainsi, les sédiments de ces plans d'eau sont à l'origine d'importantes émissions atmosphériques de CH₄, qui sont supérieures à celles des océans (Cicerone et Oremland 1988 ; Bastviken *et al.* 2004 ; Bizic-Ionescu 2018 ; Reay *et al.* 2018).

Les retenues représentent une source importante des principaux (GES) : le CH₄ a un pouvoir radiatif 35 fois supérieur à celui du CO₂ et contribue pour 20% du réchauffement climatique global (Cicerone et Oremland 1988 ; Hansen *et al.* 2005 ; GIEC 2013). Toutefois, la production de CH₄ par les sédiments de retenues pourrait être économiquement avantageuse. Dans un contexte de gestion sédimentaire, la valorisation du sédiment par méthanisation, a fait l'objet d'études notamment *in situ* (Schmitt *et al.* 1991 ; Wuest *et al.* 2012 ; Liu *et al.* 2017). L'amélioration des méthodes d'extraction du CH₄ de ces retenues et des connaissances sur les dynamiques lacustres du CH₄, rend son exploitation économiquement viable (Lima *et al.* 2007 ; Doevevspeck 2007). Ainsi, l'extraction de CH₄ produite par le lac Kivu au Rouanda, a permis d'exploiter 1,2 Tg CH₄ par an en 2007. De même, les nouvelles technologies d'extraction de CH₄, permettrait d'extraire et exploiter 23 ± 2,6 et 32 ± 5,1 Tg CH₄ par an, respectivement pour le Brésil et l'Inde.

La méthanisation dans les retenues peut intervenir au niveau de la colonne d'eau (Grossart 2011 ; Tang 2014, 2016 ; Bizic-Ionescu 2018), mais elle intervient principalement dans le sédiment, en conditions anaérobies avec un potentiel red-ox de -250mV (Fetzer et Conrad 1993 ; Bastviken *et al.* 2003 ; Del Sontro 2010). La méthanisation s'opère selon plusieurs étapes métaboliques, une première étape d'hydrolyse de la MO (acidogénèse) forme des acides et alcools assimilables. Lors de la deuxième étape, trois principales voies métaboliques méthanogéniques peuvent intervenir (Conrad 2007) : i) la voie acétoclastique, par la formation de cétones (acétogénèse), qui sont ensuite décarboxylées (méthanogénèse) ; ii) la voie hydrogénotrophe, par la formation de CO₂ et dihydrogène (H₂) (minéralisation), puis la réduction du CO₂ (méthanogénèse) (Moletta 2015) ; iii) la voie méthylootrophe par réduction des groupements fonctionnels méthyl. Ainsi, les microorganismes qui interviennent dans la deuxième étape de la méthanisation contribuent à la décomposition de la MO, mais ils ne peuvent métaboliser directement des substrats carbonés les plus abondants (sucres, acides gras à longue chaîne, alcools, protéines). Ils dépendent de l'activité métabolique d'autres organismes qui interviennent dans la première étape de la méthanisation et vont donc se nourrir sur trois types de substrats carbonés associés aux voies citées plus haut : le CO₂, l'acétate et les composés méthylés. La teneur en MO du sédiment, ainsi que l'activité hydrolytique des bactéries non méthanogéniques, présentes dans le sédiment, doivent donc impacter la production de CH₄ par les méthanogènes. La nature et la biodisponibilité des apports de MO impactent également la méthanogénèse (West *et al.* 2016 ; Lehmann et Kleber

2015 ; Grinham *et al.* 2018). La méthanogenèse fait intervenir un cofacteur, le coenzyme F₄₂₀ (coF₄₂₀), dont la teneur lui est proportionnelle. Le dosage de ce cofacteur est d'ailleurs utilisé pour les suivis de la méthanogenèse dans les digesteurs anaérobies producteurs de biogaz (Fourçans *et al.* 2013 ; Pelmont 2005). Bien que certains facteurs, contrôlant la méthanisation dans le sédiment, ne soient pas élucidés, d'autres, comme la profondeur du sédiment, jouent aussi un rôle. Par exemple, dans un sédiment de surface (0 à 20 cm de profondeur), l'activité acétotrophe est majoritaire, alors qu'à des profondeurs supérieures, l'activité hydrogénotrophe est dominante (Pape *et al.* 2008). De même, la production de CH₄ s'opère principalement dans les 10 à 20 premiers centimètres, elle devient négligeable en dessous de 50 cm de profondeur (Bastviken *et al.* 2003, 2004), à cause de la diminution de la teneur en MO. Dans l'environnement anaérobie, les organismes méthanogènes sont en concurrence avec d'autres organismes (fermentaire, sulfato-réducteurs, hydrogénotrophes). Certaines conditions, tel le pH (entre 6,5 et 9,0) favorisent l'activité méthanogène (Moletta 2015).

Les émissions de CH₄ au niveau des retenues sont difficiles à mesurer. Elles sont généralement quantifiées en mesurant les rejets gazeux vers l'atmosphère selon des processus : i) de bullage, ou ii) de diffusion. Dans le premier cas, les émissions sont déterminées par mesure du volume de biogaz issu du sédiment selon une unité de surface (collecteurs benthiques, flottants ou compteur de bulles), couplée à l'analyse de sa composition (Keller et Stallard 1994 ; Walter *et al.* 2006 ; Mach *et al.* 2015). Dans l'autre, les échanges par diffusion sont estimés en mesurant les quantités de gaz dissoutes dans l'eau (Descloux *et al.* 2017). Les deux techniques représentent un suivi de terrain contraignant, et nécessitent un équipement spécifique. Il faut, en effet, réaliser des mesures à l'échelle globale des retenues, sur des périodes significatives, car ces flux varient dans le temps (Descloux *et al.* 2017), et l'espace (Bastviken *et al.* 2004). Seulement 10% à 50% de la surface des retenues émettent du CH₄. Or, les émissions globales de biogaz sont déterminées à partir des émissions mesurées *in situ* par surface de sédiment ou d'eau (Raymond *et al.* 2013 ; Deemer *et al.* 2016). De plus, peu d'estimations mesurent les différentes voies d'émission de ces biogaz (Bastviken *et al.* 2004). Ces contraintes de mesures, associées aux processus de transformation du CH₄ dans la colonne d'eau, expliquent la difficulté de déterminer le potentiel et les dynamiques de méthanisation des retenues, et le fait qu'elle soient limitées à quelques cas d'études (Wuest *et al.* 2012). Les estimations proposées présentent différentes approximations ne permettent donc pas d'établir un bilan précis (Maeck *et al.* 2013 ; Descloux *et al.* 2017).

Les travaux de Bastviken *et al.* (2004), mettent en avant la possibilité de déterminer le transfert de la production de CH₄ dans les retenues vers l'atmosphère en fonction des différents paramètres, tels que la hauteur d'eau, la température, le potentiel de méthanisation du sédiment, ou la consommation méthanotrophe. Par conséquent, l'estimation des différents flux de CH₄ au sein des retenues pourrait se baser sur la production de CH₄ par le sédiment, dans la mesure où l'on étudie une seule retenue, avec une hauteur de colonne d'eau relativement homogène, à un temps donné (notamment pour ne pas avoir à considérer les variations de températures). Comme décrit précédemment, des études laissent penser que la mesure du potentiel de méthanisation du sédiment superficiel (entre 0 et 20 cm) peut représenter un outil pertinent pour estimer la production, et donc l'émission de CH₄ au sein de retenues. Cette approche nécessite de déterminer le potentiel de méthanisation du sédiment en laboratoire (*ex situ*), la production *in situ* serait alors extrapolée en tenant compte de l'impact de la température, de la hauteur de colonne d'eau (*via* des relevés bathymétriques), et de la présence de méthanotrophes. Ce protocole permettrait de relier les résultats du laboratoire à une estimation des flux en milieux naturels (Gale *et al.* 1992 ; Duc *et al.* 2010 ; Moletta 2015).

Dans cette étude nous allons nous intéresser au potentiel de méthanisation du sédiment superficiel et à certains indices susceptibles d'en prédire l'importance. Nous commencerons par déterminer, en conditions contrôlées, le potentiel méthanogène d'échantillons de sédiments provenant d'une même retenue. En parallèle, nous mesurerons la concentration de deux activités enzymatiques intervenant dans la méthanisation. La mesure d'hydrolyse de la fluoriscéine diacétate (FDA), met en évidence la présence d'une activité enzymatique hydrolytique notamment dans les sols (Schnurer et Rosswall 1982 ; Adam et Duncan 2001 ; Green *et al.* 2006). Le coF_{420} intervient durant la méthanogenèse et il est couramment utilisé pour suivre les procédés de digestion anaérobie, notamment la production de CH_4 , de matrices organiques et organo-minérales (Delafontaine *et al.* 1979 ; Dolfing et Mulder 1984 ; Moletta 2015). De plus, nous exploiterons les résultats du sondeur de sédiment permettant de déterminer i) la hauteur de la colonne l'eau à partir du temps de retour du signal diffusé, et ii) la porosité/densité du sédiment déterminée d'après les variations de célérité/vitesse du son dans le sédiment (Guillaume *et al.* 1991 ; Le Conte 2004). Nous confronterons ces différentes mesures, avec les potentiels de méthanisation *ex situ*, et nous tenterons de relier cette qualité avec l'activité à l'interface et la production de gaz.

III.2.2. Résultats et discussion

III.2.2.2.1. Caractérisation générale de échantillons

L'étude a été menée sur des sédiments de la retenue hydroélectrique de Champsanglard (Creuse, France). Les prélèvements ont été réalisés à différents points le long de la retenue avec une benne Ekman, pour obtenir des échantillons de sédiment de surface (0 à 10cm), sur des zones d'environ 9 m². Les échantillons ont ensuite été tamisés à deux millimètres sous atmosphère d'argon, puis stockés sous eau dans des sacs plastiques étanches à 4°C en conditions anaérobies jusqu'à analyse. Les caractéristiques des échantillons sont présentées dans le Tableau 22, ci-après.

Tableau 22 : Caractéristiques des échantillons étudiés.

| échantillon | carbonates (mg/g _{sédiment}) | % MVS* | % C | C/N | C/P |
|-------------|---|------------|------------|------------|------------|
| 1 | ND** | 21.5 ± 0.9 | 8.0 ± 0.1 | 11.5 ± 0.2 | 51.3 ± 0.5 |
| 2 | ND | 21.4 ± 0.9 | 8.0 ± 0.1 | 11.9 ± 0.1 | 51.5 ± 0.5 |
| 3 | ND | 21.0 ± 0.3 | 7.9 ± 0.0 | 11.6 ± 0.1 | 46.2 ± 0.3 |
| 4 | ND | 20.7 ± 0.3 | 8.0 ± 0.1 | 12.1 ± 0.3 | 46.7 ± 1.5 |
| 5 | ND | 21.9 ± 0.4 | 8.6 ± 0.0 | 12.8 ± 0.5 | 50.5 ± 0.6 |
| 6 | ND | 16.6 ± 0.2 | 6.6 ± 0.0 | 10.7 ± 0.2 | 38.7 ± 0.5 |
| 7 | ND | 23.1 ± 0.3 | 9.5 ± 0.3 | 11.9 ± 0.5 | 53.0 ± 2.3 |
| 8 | ND | 23.8 ± 0.7 | 10.2 ± 0.0 | 12.3 ± 0.1 | 57.1 ± 1.9 |
| 9 | ND | 23.0 ± 0.1 | 9.7 ± 0.1 | 11.9 ± 0.3 | 44.8 ± 0.6 |

*= matières volatiles sèches ; **= non détecté

III.2.2.2.2. Mise au point des BMP

Les protocoles de mesure du potentiel méthanogène ne sont pas standardisés, et les conditions d'incubation doivent être adaptées selon le type de matrice étudiée (Moletta 2015 ;

Schnürer 2011). Les conditions d'incubation de notre sédiment ont été optimisées afin de s'assurer que les quantités de gaz produites soient dans des plages de mesure adaptées à notre équipement, et d'avoir la meilleure sensibilité possible. Pour cela, i) la pression mesurée doit notamment être comprise entre 100 et 1000 mbar, et ii) il faut s'assurer de la présence de CH₄ en fin d'incubation. Cette mise au point a été effectuée avec du sédiment provenant de la tête de retenue (point 1), généralement riche en MO (Anger 2014).

Nous avons réalisé plusieurs essais de méthanisation, en duplicat, avec des conditions d'incubation différentes. Nous avons réalisé différentes incubations en faisant varier : i) les quantités de sédiment ; et ii) le volume de mélange, qui modifie le volume d'atmosphère et le ratio solide-liquide (en g/L). Les différentes conditions d'incubations, et le ratio solide/liquide obtenu pour les différents échantillons réalisés, sont présentés au Tableau 23 ci-dessous.

Tableau 23 : Différentes formulations de mélanges de sédiment incubés.

| échantillons | 1a | 1b | 1c | 1d | 1e | 1f |
|---|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| ratio solide-liquide (g _{sédiment} /L) | 33 | 50 | 66 | 100 | 133 | 150 |
| quantité de sédiment (en g) | 5 | 10 | 10 | 20 | 20 | 30 |
| volume d'atmosphère (en mL) | 150 | 100 | 150 | 100 | 150 | 100 |

L'évolution des pressions de biogaz au cours du temps d'incubation, Figure 52, montre également que la production de biogaz présente une première phase d'augmentation importante jusqu'au jour 7, suivi par un plateau jusqu'au jour 15, puis une autre phase de production avec une valeur maximale atteinte au jour 20. La pression maximale obtenue à t = 20 jours est de 324 mbar, pour l'échantillon d'une quantité de sédiment de 30 g et un ratio solide/liquide de 150 g/L. Ce protocole pourra donc être retenu, car la pression à 20 jours est dans la gamme de détection optimale de mesure.

Nous remarquons également, en comparant la pression entre les échantillons après 7 et 20 jours d'incubation, que ces deux pressions sont corrélées ($r^2 = 0,99$). La composition en biogaz aux jours 7 et 20 sera donc étudiée pour les 9 échantillons de la retenue afin de vérifier que la production de biogaz après 7 jours d'incubation puisse permettre de prévoir celle à 20 jours.

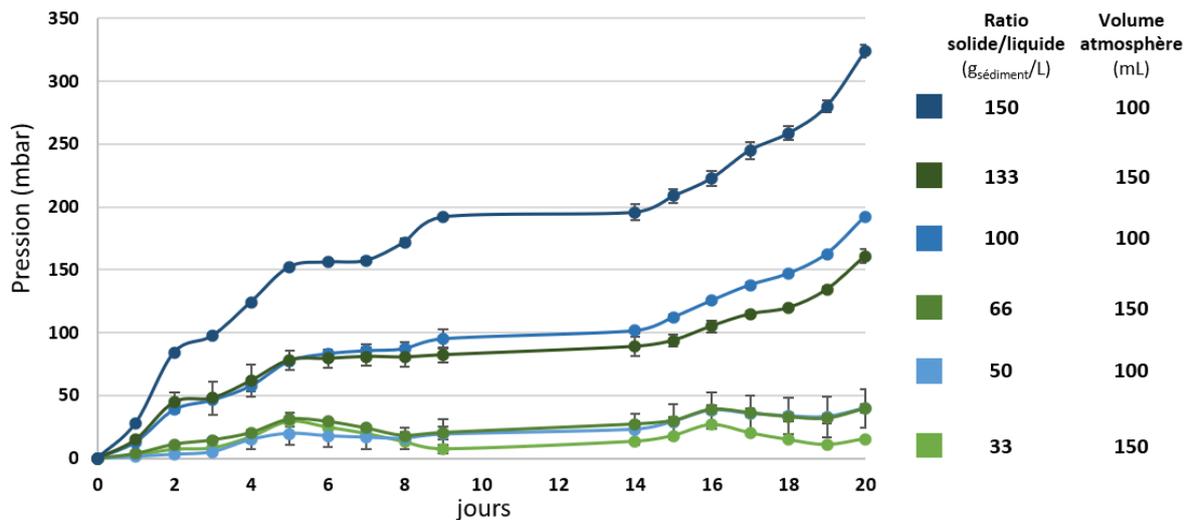


Figure 52 : Evolution de la pression (en mbar), en fonction du temps d'incubation, pour les différents ratios solide/liquide (en g_{sédiment}/L) et volumes d'atmosphère (V_{atm} en mL) ; n = 2.

Afin de comparer les meilleures conditions de production de biogaz, les quantités de biogaz produites ont été exprimées par g de sédiment et présentées en Figure 4.a. En comparant l'évolution de la production de biogaz, nous observons qu'elle augmente avec le ratio solide liquide ($15 \pm 1 \mu\text{mole}_{\text{biogaz}}/\text{g}_{\text{sédiment}}$; $23 \pm 2 \mu\text{mole}_{\text{biogaz}}/\text{g}_{\text{sédiment}}$; $37 \pm 0 \mu\text{mole}_{\text{biogaz}}/\text{g}_{\text{sédiment}}$; $47 \pm 2 \mu\text{mole}_{\text{biogaz}}/\text{g}_{\text{sédiment}}$, respectivement pour des ratios solides/liquides de 50 g/L, 66 g/L, 100 g/L et 133 g/L). De plus, nous remarquons qu'au-delà d'un ratio solide/liquide de 100 g/L la production de biogaz ne semble plus dépendre du ratio solide liquide.

De plus, en étudiant la composition du biogaz produit (Figure 53.b) nous pouvons remarquer que la composition en CH₄, CO₂, et diazote (N₂) varie en fonction des quantités de sédiment. La proportion de CO₂ et CH₄ augmente avec le ratio solide liquide, jusqu'à une valeur limite de 100 g_{sédiment}/L au-delà de laquelle les proportions des différents biogaz semblent être stables et ne plus varier avec le ratio solide/liquide. Le N₂, quant à lui, présente une dynamique inverse à celle du CH₄ et du CO₂, passant de $14,9 \pm 0,3 \mu\text{mole}_{\text{N}_2}/\text{g}_{\text{sédiment}}/20 \text{ jours}$ pour une concentration en sédiment de 30 g/L à $6,2 \pm 1,1 \mu\text{mole}_{\text{N}_2}/\text{g}_{\text{sédiment}}/20 \text{ jours}$ pour une concentration en sédiment $\geq 100 \text{ g/L}$. Cette production est liée à l'activité des bactéries anoxiques hétérotrophes dénitrifiantes, qui réduisent les nitrates (NO₃⁻) et/ou nitrites (NO₂⁻) en diazote. Ce métabolisme énergétique est en effet celui qui génère le plus d'énergie métabolique pour les bactéries, après la respiration aérobie consommant du dioxygène. Une fois les nitrates et nitrites métabolisés, seuls les micro-organismes anaérobies hétérotrophes, dont les méthanogènes, peuvent démarrer leur métabolisme.

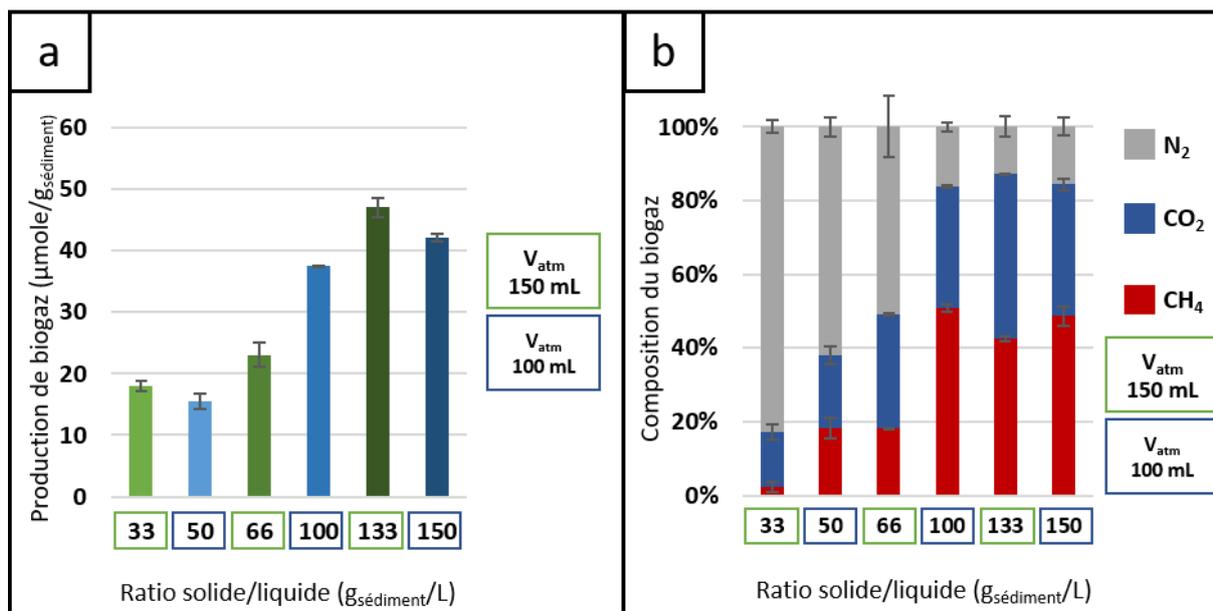


Figure 53 : Evolution de la quantité et la nature du biogaz produit, après 20 jours d'incubation, en fonction du ratio solide/liquide (en g_{sédiment}/L) et des volumes d'atmosphère (V_{atm} en mL), A) quantité de biogaz produite (exprimée en µmole par gramme de sédiment), B) composition en CH₄, CO₂, N₂ du biogaz (exprimée en %) ; n = 2.

La production de CH₄, déterminée à partir des quantités et de la composition du biogaz, est présentée au Tableau 24. La comparaison de la production de CH₄, entre les différents ratios solide/liquide, passe de $0,4 \pm 0,2$ µmole/g_{sédiment}/20 jours ; $2,8 \pm 0,4$ µmole/g_{sédiment}/20 jours et $4,2 \pm 0,0$ µmole/g_{sédiment}/20 jours respectivement pour des ratios 33 g/L, 50 g/L et 66 g/L à $19,1 \pm 0,4$ µmole/g_{sédiment}/20 jours ; $20,0 \pm 0,3$ µmole/g_{sédiment}/20 jours et $20,5 \pm 1,1$ µmole/g_{sédiment}/20 jours respectivement pour des ratios 100 g/L, 133 g/L et 150 g/L. Ces résultats mettent en avant que cette production semble liée à l'accessibilité au substrat, et donc au ratio solide/liquide. Cette relation, entre ratio solide/liquide et production de CH₄, semble atteindre un palier et se stabiliser pour un ratio solide/liquide > 100g/L.

Ces résultats montrent que la transformation de la MO du sédiment est sensible aux effets de dilution, i.e. la production de biogaz et en particulier de CH₄ par gramme de sédiment est fonction de la concentration en matière carbonée (MO) en accord avec la loi de Monod. La représentation en double inverse, selon Lineweaver et Burck, donne respectivement les coefficients de corrélation de $r^2 = 0,71$ et $r^2 = 0,80$ respectivement pour les productions de biogaz et de CH₄.

Tableau 24 : Production de méthane (en $\mu\text{mole/g}_{\text{sédiment}}$) en fonction du ratio solide/liquide.

| Ratio solide/liquide ($\text{g}_{\text{sédiment}}/\text{L}$) | 33 | 50 | 66 | 100 | 133 | 150 |
|---|---------------|-----------|-----------|------------|------------|------------|
| Production CH_4 ($\mu\text{mole/g}_{\text{sédiment}}$) | 0.4 ± 0.2 | 3 ± 0 | 4 ± 0 | 19 ± 0 | 20 ± 0 | 21 ± 1 |

Nous avons choisi de réaliser nos BMP avec 30 g de sédiment et un volume d'atmosphère de 100 mL. En effet, ce mélange a un ratio solide liquide $> 100 \text{ g/L}$ et présente des valeurs de pressions optimales pour la sensibilité de la mesure.

III.2.2.2.3. Evolution de la nature du biogaz des sédiments

La production en CH_4 , CO_2 , N_2 et H_2 , des différents échantillons de sédiment prélevés le long de la retenue, provenant de différents prélèvements, a été mesurée après 7 et 20 jours d'incubation. Ces résultats, repris à la Figure 54, permettent de déterminer les quantités et les compositions des biogaz produits durant les 7 premiers jours et entre 7 et 20 jours d'incubation.

Les résultats obtenus mettent en avant qu'au bout de 7 jours, Figure 54.a, la quantité de biogaz produite est faible ($2,1 \pm 0,64 \mu\text{mole/g}_{\text{sédiment}}/\text{jour}$), pouvant s'expliquer par un temps de latence des microorganismes. Le biogaz est composé majoritairement de N_2 (entre $43 \pm 4\%$ et $96 \pm 3\%$), de CH_4 (entre $2 \pm 2\%$ et $39 \pm 4\%$). Le CO_2 constitue une faible proportion ($1 \pm 1\%$ à $17 \pm 0\%$), et le H_2 , non détecté, est négligeable. La production de N_2 s'explique par l'activité des bactéries dénitrifiantes, qui transforment le NO_3^- en NO_2^- puis en N_2 . La production faible, voire parfois nulle, en CH_4 , suggère que les conditions d'anaérobiose nécessaires à la méthanisation (potentiel redox $< -250\text{mV}$) ne sont pas mises en place. Ce qui peut être causé par la présence de composés oxygénés réductibles, tel que des nitrates, des oxydes métalliques (notamment de fer ou manganèse), ou des sulfates (Jones *et al.* 1982 ; Gelda *et al.* 1995).

La composition négligeable en H_2 peut s'expliquer soit par une inhibition de l'activité des bactéries productrice de H_2 , soit par l'activité méthanogène hydrogénotrophe du sédiment. Toutefois, l'absence de H_2 , entre 0 et 7 jours d'incubation, avec une faible activité méthanogène, ainsi que différentes études sur la méthanisation du sédiment de surface qui considèrent la voie hydrogénotrophe comme minoritaire voire négligeable, viennent appuyer l'hypothèse d'une inhibition de la production de H_2 .

Puis entre 7 et 20 jours, Figure 54.b, nous observons une diminution de la production de N_2 qui peut s'expliquer par i) une diminution des concentrations en NO_3^- et une inhibition de l'activité dénitrifiante, ou ii) par l'apparition d'une activité fixatrice d'azote qui pourrait expliquer les valeurs négatives observées pour les échantillons 2 et 6 (Canfield *et al.* 2010 ; Whitehead 2012). Au cours de cette même période, les productions de CH_4 et CO_2 augmentent. Le CH_4 présente la plus forte augmentation (de $3,1 \pm 1,0 \mu\text{mole/g}_{\text{sédiment}}/\text{jour}$), suivi par le CO_2 ($0,6 \pm 0,2 \mu\text{mole/g}_{\text{sédiment}}/\text{jour}$). Aucune production de H_2 n'est détectée. Cette composition du biogaz, atteste d'une modification de l'activité microbiologique, et confirme les observations précédentes décrivant la présence de 3 phases durant l'incubation.

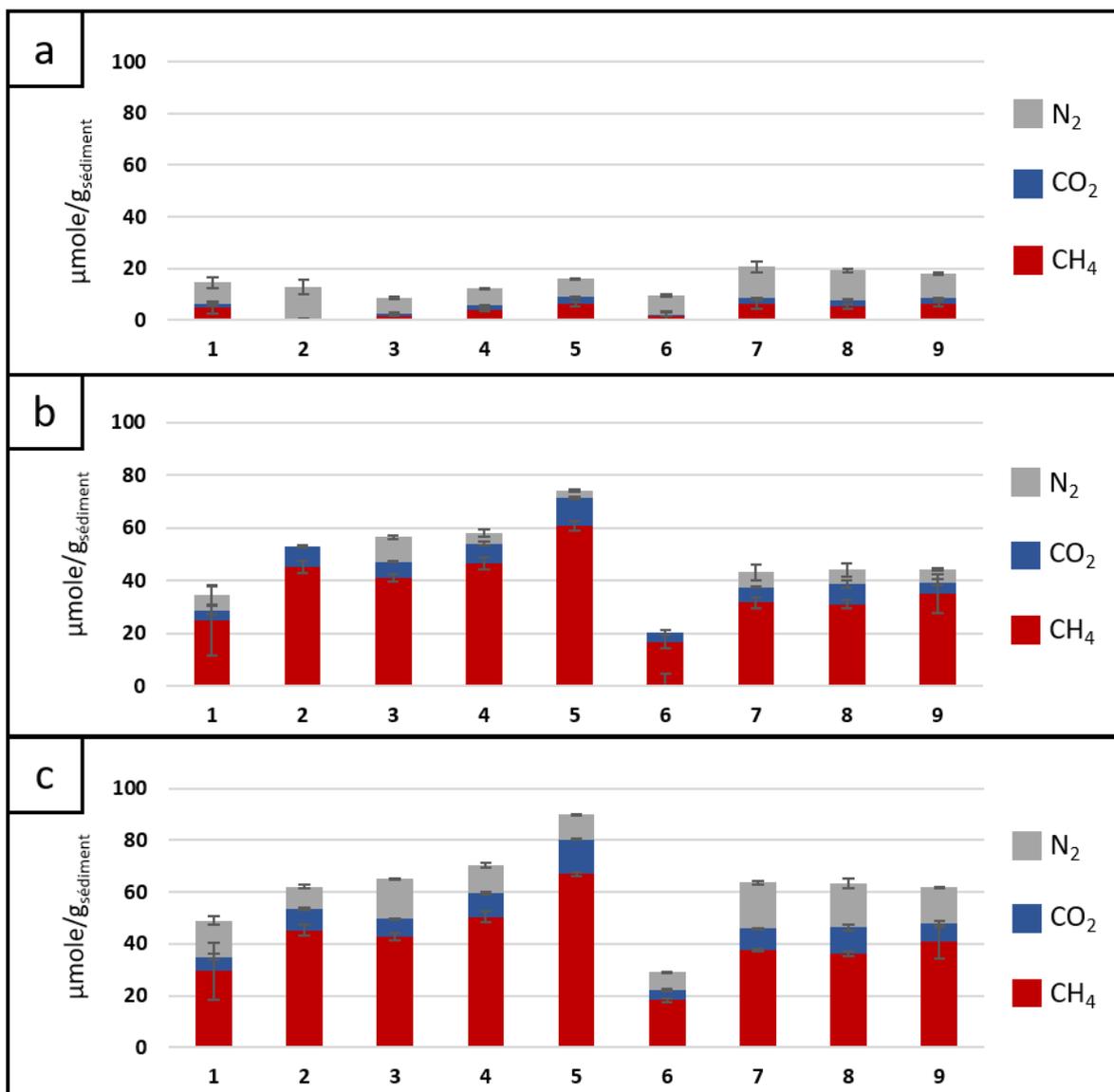


Figure 54 : Quantité de biogaz produit (exprimée en $\mu\text{mole/g}$ de carbone) et composition en CH_4 , CO_2 , N_2 : A) entre 0 et 7 jours d'incubation, B) entre 7 et 20 jours d'incubation, C) totale sur 20 jours d'incubation ; n=2.

Le biogaz produit après 20 jours d'incubation, comparable entre les différents échantillons, est composé de 11% à 16% de CO_2 et de 57% à 75% de CH_4 . Le rapport CH_4/CO_2 du biogaz produit par le sédiment est comparé dans le Tableau 5 à différents types de matrices, organiques, naturelles et sédimentaires. Ces données montrent que le sédiment lacustre incubé en laboratoire présente un rapport CH_4/CO_2 de 82/12. Ce rapport élevé est comparable à celui des boues et supérieur à de nombreux substrats déjà utilisés en valorisation. De plus, nous pouvons également remarquer que la composition du biogaz, avec un rapport CH_4/CO_2 de 99/1 en zone tempérée et 60/40 en zone tropicale, semble dépendre fortement des conditions du milieu.

L'évolution de la production des différents gaz, Figure 54.a, met en avant la présence de deux métabolismes. Entre 0 et 7 jours d'incubation la production de biogaz est majoritairement constituée de N₂ qui contribue 68% ± 16% / entre 43% ± 4% et 96% ± 3% du biogaz produit, montrant la prépondérance d'une activité hétérotrophe dénitrifiante qui transforme le NO₃⁻ en N₂. En revanche, entre 7 et 20 jours la nature du biogaz produit (Figure 54.b), principalement constituée de CH₄, confirme la prépondérance d'une activité méthanogène.

Tableau 25 : Comparatif du rapport CH₄/CO₂ du biogaz en fonction du substrat.

| type de MO - matrice | rapport CH ₄ / CO ₂ | référence |
|---------------------------|---|--------------------------------|
| protéines | 75 / 25 | ADEME Bourgogne |
| lipides | 70 / 30 | Mursec <i>et al.</i> 2009 |
| glucose | 50 / 50 | ADEME Bourgogne |
| boues | 80 / 20 | Akpaki <i>et al.</i> 2016 |
| fumier de volailles | 70 / 30 | Fantozzi et Buratti 2009 |
| déchets ménager | 55 / 45 | Meres 2005 |
| sédiment (zone tempérée) | 1/ 99 | Saint Louis <i>et al.</i> 2000 |
| sédiment (zone tropicale) | 40 / 60 | |
| sédiment lacustre | 82 / 18 | notre étude |

L'azote et le phosphore constituent des éléments essentiels pour le développement et l'activité des microorganismes. Ainsi dans les matrices organo-minérales des rapports C/N > 20 et C/P > 300 peuvent limiter l'activité des organismes méthanogènes (Delmas 1980 ; Paul et Clark 1996 ; Gale *et al.* 1992). Ces rapports sont d'ailleurs susceptibles de constituer des indices pour la détermination de l'activité microbiologique. La composition des échantillons utilisés au cours de cette étude (Tableau 22) présente des rapports C/N compris entre 10 et 13 et des rapports C/P compris entre 39 et 57. Ces valeurs montrent que dans le cadre de cette étude, ces deux éléments ne sont pas limitant pour l'activité microbiologique et ne seront pas pris en compte.

De même, des études mettent en relation la quantité de MO et la production de biogaz et de CH₄ (Meres 2005 ; Moletta 2015). Dans cette optique, le % de MVS (% MVS) ou le % de carbone (% C) pourrait constituer un indice de méthanisation pertinent. Les productions de CH₄ mesurées sur nos échantillons, variant de 1,4 ± 0 à 5,2 ± 0,1 μmole_{CH₄}/g_{sédiment}/jour, et de CO₂, variant de 0,3 ± 0 à 1,0 ± 0 μmole_{CO₂}/g_{sédiment}/jour, ne sont proportionnelles ni aux quantités de MVS (r² = 0,40 et r² = 0,18 pour le CH₄ respectivement à 7 et 20 jours ; r² = 0,43 et r² = 0,30 pour le CO₂ respectivement à 7 et 20 jours), ni aux quantités de carbone (r² = 0,36 et r² = 0,19 pour le CH₄ respectivement à 7 et 20 jours ; r² = 0,40 et r² = 0,30 pour le CO₂ respectivement à 7 et 20 jours). Ces résultats, ne sont pas en adéquation avec ceux proposés dans des études précédentes, montrant une relation forte entre ces indices et le taux de minéralisation de la MO carbonée sur des substrats majoritairement organiques (Wassman *et al.* 1998, Humphreys *et al.* 2019). Dans le cas de nos matrices organo-minérales les taux de MVS et de carbone ne constituent pas un indice pertinent pour appréhender la production potentielle en biogaz.

Ces résultats laissent également supposer l'impact des communautés microbiennes, de la nature et/ou l'accessibilité de la MO ou même de de l'intervention de plusieurs voies métaboliques de méthanogènes. Dans la suite de ces travaux, nous allons étudier d'autres indices susceptibles de prédire ces productions. Le potentiel CH₄ du sédiment est estimé après 20 jours d'incubation. Il sera donc question de trouver un outil permettant d'estimer plus rapidement (à 0 ou 7 jours d'incubation) ce potentiel CH₄.

III.2.2.2.4. Evolution des indices de méthanisation

Parmi les indices susceptibles de renseigner la dynamique de production de biogaz, nous avons choisi deux marqueurs microbiologiques simples d'utilisation et couramment employés sur d'autres types de matrices ou d'activité (Whitmore *et al.* 1986 ; Adam and Duncan 2001). De plus, en considérant l'importance du taux de MO sur la production de biogaz ainsi que l'impact de la production de biogaz sur la densité du sédiment via processus d'ébullition et d'adsorption (Sugimoto *et al.* 2003 ; Bastviken *et al.* 2004 ; Le Conte 2004 ; Del Sontro 2010), nous avons également choisi d'étudier la densité/porosité du sédiment qui semble un indice cohérent pour le suivi de production de biogaz.

a. Marqueurs microbiologiques

L'activité hydrolytique et méthanogène, exprimée par $g_{\text{sédiment}}$ après 0, 7 et 20 jours d'incubation, est présentée à la Figure 55.

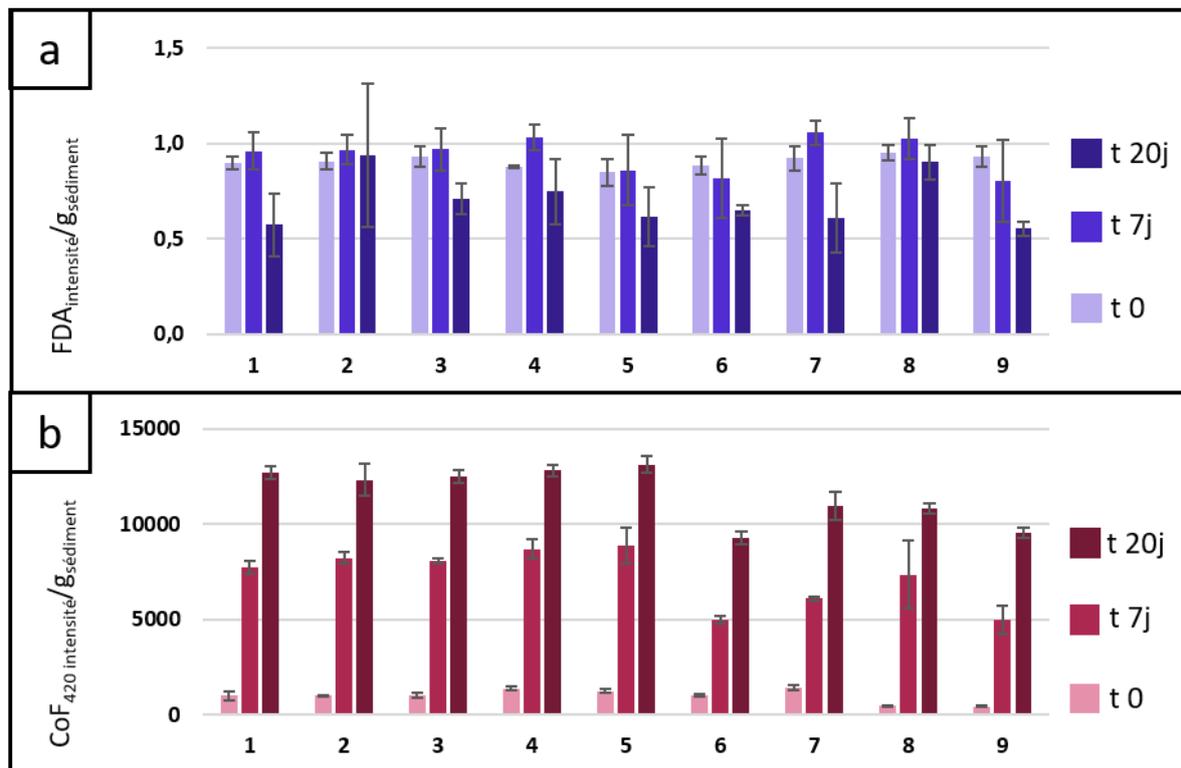


Figure 55 : Evolution de l'activité microbiologique à différents temps d'incubation (t = 0 jours, t = 7 jours et t = 20 jours), A = activité hydrolytique (exprimée en absorbance de FDA à 490nm / gramme de carbone), B = activité méthanogène (exprimée en intensité de fluorescence de coF₄₂₀ / gramme de carbone) ; n = 2.

Nous remarquons que ces deux activités présentent une évolution très différente dans le temps.

Les résultats de l'activité hydrolytique, Figure 55.a, traités avec anova ($p^* < 0,05$) montrent que pour des temps d'incubation identiques, l'activité hydrolytique des différents échantillons de sédiment est équivalente. En comparant de la même manière l'activité hydrolytique selon les différents temps d'incubation, nous pouvons déterminer que l'activité à $t = 0$ et l'activité à $t = 7$ jours sont statistiquement identiques, alors que l'activité à $t = 20$ jours est statistiquement différente des deux autres. En comparant l'activité hydrolytique moyenne à $t = 0$, $t = 7$ jours et $t = 20$ jours ($0,906 \pm 0,032$ U.A./g_{sédiment} ; $0,943 \pm 0,094$ U.A./g_{sédiment} ; $0,700 \pm 0,140$ U.A./g_{sédiment}, respectivement) nous pouvons constater que cette activité est stable entre 0 et 7 jours et diminue par la suite. Cette diminution d'activité, mesurée après 20 jours d'incubation, laisse supposer un possible rôle limitant de l'activité hydrolytique sur le long terme. Toutefois, la diminution de l'activité hydrolytique et l'augmentation de l'activité méthanogène au jour 20, suggèrent que l'activité hydrolytique ne constitue pas un facteur limitant de la méthanogenèse lors de notre expérience d'incubation. Cette hypothèse est appuyée par une relation faible entre production de CH₄ et activité méthanogène au même temps ($r^2 = 0,39$ et $r^2 = 0,01$; respectivement aux jours 7 et 20).

L'activité méthanogène, Figure 55.b, présente une augmentation importante au cours de la période d'incubation. En effet, l'intensité de spectrofluorimétrie par unité de masse de sédiment est comprise entre 465 ± 64 U.A./g_{sédiment} et 1440 ± 133 U.A./g_{sédiment} à $t = 0$, entre 4978 ± 207 U.A./g_{sédiment} et 8867 ± 951 U.A./g_{sédiment} à $t = 7$ jours, puis entre 9267 ± 334 U.A./g_{sédiment} et 13128 ± 413 U.A./g_{sédiment} à $t = 20$ jours. Ces résultats viennent appuyer l'hypothèse de la mise en place des conditions anaérobies et du développement de la communauté de micro-organismes méthanogènes au cours de la première semaine.

La comparaison de l'évolution i) des biomarqueurs de l'activités hydrolytique et méthanogène, et ii) de la production des différents biogaz, nous permet d'interpréter la dynamique microbiologique durant l'incubation du sédiment.

La production des différents biogaz produits au cours des 7 premiers jours (Figure 55.a), montre que le N₂ constitue la majeure partie du biogaz produit. Les productions de N₂ et CH₄ de 0 à 7 jours (Figure 55.a) et de 7 à 20 jours (Figure 55.b), mettent en avant la succession de deux métabolismes distincts au cours de la période d'incubation. Cette évolution peut facilement s'expliquer par la mise en place d'une activité dénitrifiante durant la première période d'incubation, succédée par la mise en place d'une activité méthanogène.

De plus, cette hypothèse, est étayée par le suivi des activités métaboliques (FDA et coF₄₂₀). En effet, l'activité hydrolytique des polymères en monomères métabolisables, mesurée par la FDA, constitue la première étape des métabolismes hétérotrophes (Meyer *et al.* 2004) et que le NO₃⁻ constitue un accepteur terminal d'électron énergétiquement moins favorable que l'O₂, qui intervient une fois l'O₂ libre épuisé dans le milieu (Pepper *et al.* 2008). Les micro-organismes dénitrifiants, avec un métabolisme « rapide » comparé à celui des micro-organismes méthanogènes (Pepper *et al.* 2008), permettent d'expliquer la diminution de l'activité hydrolytique à 20 jours qui traduit ce changement de métabolisme. De plus, l'activité hydrolytique (FDA) et l'activité dénitrifiante (production de N₂) après 7 jours d'incubation semblent liées ($r^2 = 0,58$). A cela s'ajoute l'activité méthanogène qui vient également appuyer cette hypothèse en révélant une activité faible entre 0 et 7 jours suivi par une augmentation de cette activité une fois la dénitrification terminée. La diminution d'activité FDA confirme la cohérence d'un temps d'incubation de 20 jours pour l'estimation du potentiel CH₄.

Toutefois, cette expérience ne permet pas de différencier l'activité hydrolytique associée à l'activité dénitrifiante et méthanogène, notamment à 7 jours où les deux métabolismes semblent présents, et ne donne pas d'information sur les conditions de ce changement métabolique.

L'absence de relation entre l'activité hydrolytique à $T = 0$ et la production de CH_4 à 7 et 20 jours (corrélations négatives) ainsi que la faible relation entre l'activité hydrolytique à $T = 7$ jours et la production de CH_4 à 7 et 20 jours ($r^2 = 0,39$ et $r^2 = 0,40$; respectivement) semblent trop faible pour constituer un indice fiable de prédiction du potentiel CH_4 du sédiment. En comparant pour l'ensemble des échantillons l'évolution de cet indice et des productions de gaz (CH_4 , CO_2 et biogaz), au cours du temps (0, 7 et 20 jours d'incubation), cet indice est lié avec les productions de CH_4 , CO_2 et d'une manière plus générale au biogaz ($r^2 = 0,66$; $r^2 = 0,70$ et $r^2 = 0,76$ respectivement). Ces résultats mettent en avant la possibilité d'estimer la production instantanée des différents biogaz via l'indice coF_{420} . Cependant, en comparant les mesures de coF_{420} après 0 et 7 jours d'incubation, avec la production de CH_4 , de CO_2 et de biogaz sur 20 jours, nous pouvons constater que i) cet indice à $T = 0$ ne permet pas de prévoir ces productions de CO_2 ($r^2 = 0,03$) ou de CH_4 ($r^2 = 0,06$) ; et ii) cet indice après 7 jours d'incubation présente une corrélation avec les productions de CO_2 ($r^2 = 0,67$) ainsi qu'avec la production de CH_4 ($r^2 = 0,69$).

Ces résultats mettent en évidence une corrélation satisfaisante entre l'activité méthanogène à 7 jour et la production de CH_4 à 20 jours, qui est supérieure à celle de l'activité hydrolytique. Par conséquent le coF_{420} constitue un meilleur outil, plus fiable et plus simple à manipuler, pour prédire la production de CH_4 .

a. Densité du sédiment

La densité du sédiment a été retenue comme un indice de détermination possible du potentiel de méthanisation. Ce paramètre peut être appréhendé à l'aide d'un sondeur de sédiment (permettant de ne pas modifier l'échantillon) et réalisé en même temps que la bathymétrie de la retenue, et peut donc constituer un outil facile à mettre en œuvre pour le suivi de la méthanisation des sédiments (Hamilton et Bachman 1982).

Les sondeurs multifaisceaux cartographient les fonds aquatiques, par le retour de signal émis avec des faisceaux angulaires étroits. La hauteur d'eau détermine la largeur du couloir cartographié ainsi que la fréquence du signal utilisé, pour des fonds < 20 m les systèmes adaptés utilisent des fréquences ≥ 100 kHz. Ces systèmes directement fixés au navire permettent un positionnement précis (Abadie et Viala 2018). Habituellement employés pour des levés bathymétriques, d'après le temps de parcours qui détermine la profondeur à une position donnée, ils peuvent intégrer d'autres types de données acoustiques tel que la rétrodiffusion ou la réflectivité (Le Conte 2004). La réflectivité, basée sur l'interaction de l'onde acoustique émise avec le fond et donnant un écho allongé avec une signature acoustique, permet notamment de déterminer la nature sédimentaire du fonds (Le Conte 2004 ; Abadie et Viala 2018).

L'influence de la nature du fond sur le signal est complexe et dépend de nombreux paramètres, tel que la compaction et la cimentation des sédiments, les forces électrostatiques, la présence de bulles de gaz, la forme des grains, friction entre les particules, diffusion par les inhomogénéités, conversion d'onde ou encore la distribution granulométrique liée à la porosité. Cette complexité explique qu'il n'y ait pas de relation unique entre signature acoustique et nature du fond. Malgré cette complexité, plusieurs travaux relient la célérité à la porosité et/ou la granulométrie des sédiments en l'absence de rigidité du matériau (Guillaume *et al.* 1991 ; Hamilton et Bachman 1982). La perte d'énergie du signal due à la rigidité du sédiment (coefficient d'atténuation) dépend également de la porosité et de la taille des grains. De plus, les variations induites par les différences de profondeur seront négligeables pour des pénétrations faibles obtenue par sondage acoustique (Abadie et Viala 2018). De plus, il est couramment admis que la MO possède une densité et une rigidité inférieure à la matière minérale et l'activité microbologique du sédiment produit du biogaz qui induit son expansion et donc une diminution de sa densité/porosité et rigidité L'ensemble de ces informations nous permet de supposer la cohérence de cet outil pour comparer la densité des sédiments au sein d'une même retenue. Les résultats de densité des sédiments, aux différents points de prélèvement sont présentés à la Figure 56.

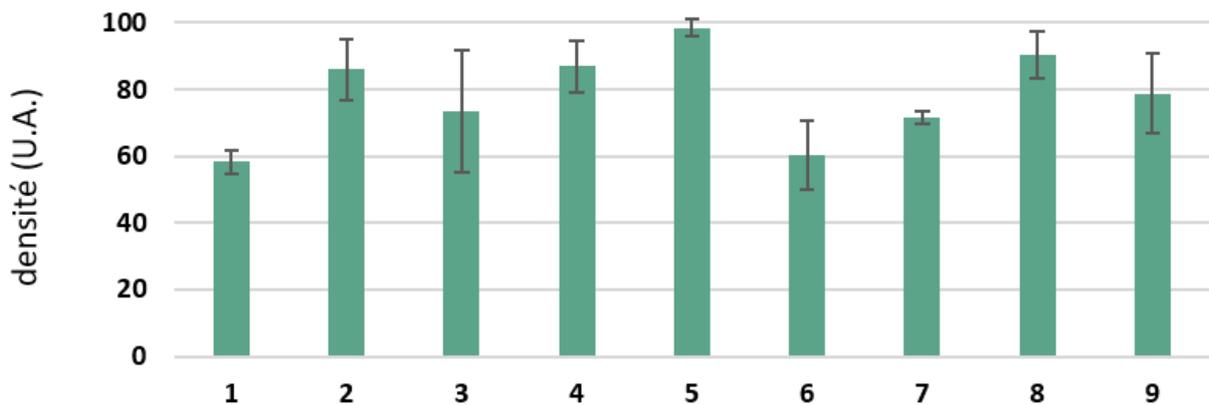


Figure 56 : densité in situ du sédiment, pour les différents prélèvements (exprimé en unité arbitraire).

L'évolution de la densité du sédiment des différents points ne correspond pas avec la production de biogaz après 7 jours d'incubation. Toutefois, cet indice est corrélé avec la production de biogaz, CH₄ et CO₂ après 20 jours d'incubation ($r^2 = 0,70$; $r^2 = 0,71$ et $r^2 = 0,84$ respectivement). Cette approche incomplète confirme l'intérêt d'une exploration plus précise de la méthode pour évaluer l'activité méthanogène à l'interface sédimentaire.

III.2.2.3. Conclusion

Un protocole permettant de mesurer la production de biogaz et le potentiel méthanogène des sédiments lacustres après 7 et 20 jours d'incubation a été mis au point. Ce protocole a été appliqué à 9 échantillons de sédiments prélevés au fil d'une retenue.

La mesure de production des différents biogaz met en évidence la contribution de deux métabolismes distincts. Durant la première semaine, le biogaz formé est associé principalement à la formation de N_2 , avec une production de $0,0 \pm 0,1$ à $1,8 \pm 0,3$ $\mu\text{mole } N_2$ par g de sédiment et par jour. Après une semaine d'incubation, la production de biogaz est liée à la production de CH_4 et de CO_2 ($2,4 \pm 0,1$ à $8,7 \pm 0,3$ $\mu\text{mole } CH_4$ par g de sédiment et par jour et $0,5 \pm 0,1$ à $1,5 \pm 0,3$ $\mu\text{mole } CO_2$ par g de sédiment et par jour).

Les productions potentielles de gaz ont été comparées à différents indices susceptibles de constituer un outil pertinent d'estimation, tel que la composition du sédiment, l'activité microbiologique, ou encore la densité du sédiment. Ces travaux ont révélé que les taux de MVS ou de C organique dans les échantillons ne constituent pas un indice pertinent pour estimer le potentiel de production des différents biogaz ($r^2 < 0,30$). L'activité microbiologique a été évaluée via un marqueur de l'activité hydrolytique et un marqueur de l'activité méthanogène. L'activité hydrolytique, ne semble pas limitante pour la méthanogenèse, mais présente une corrélation négative avec les productions en différents biogaz et ne permet pas d'appréhender le potentiel de production de CH_4 . Le coF_{420} , marqueur de l'activité méthanogène, permet de suivre la production instantanée de CH_4 . Par contre, les valeurs de ce marqueur à 0 jour d'incubation ne permettent pas de prévoir la production potentielle en différents biogaz ($0,04 < r^2 < 0,08$). Les valeurs obtenues après 7 jours d'incubation présentent une correspondance avec le potentiel de production en biogaz ($0,39 < r^2 < 0,46$).

Un autre indice permettant d'estimer la production de biogaz et de CH_4 des sédiments a été étudié. La porosité/densité du sédiment de surface, déterminée par échosondeur a été comparée à la production potentielle de biogaz et de CH_4 . Les valeurs obtenues sont corrélées aux productions potentielles ($r^2 = 0,70$ et $0,71$ respectivement). Ces résultats montrent que la densité de sédiment pourrait servir à appréhender les productions de biogaz de façon plus précise et plus rapide que le coF_{420} . De plus, cet indice est facile à mettre en place et permet une mesure et une estimation rapides.

Cette étude montre que pour des sédiments de composition comparable/semblable, la concentration en coF_{420} et la densité du sédiment peuvent constituer des indices pertinents, faciles à mettre en œuvre, pour prédire le potentiel de production de biogaz et CH_4 des sédiments. Cette méthode, appliquée sur des échantillons d'une seule et même retenue, demande d'être validée sur différentes retenues. Ce type d'estimation, demandant peu de moyens, pourrait permettre de réaliser le suivi des productions de biogaz des retenues d'eau.

III.2.3. Consommation en oxygène du sédiment lors de sa remise en suspension

Pour la dernière étude présentée dans ce manuscrit, nous avons choisi de présenter la demande en dioxygène (O_2) du sédiment dans le contexte particulier et appliqué de chasse d'hydrocurage des barrages hydroélectriques. Cette voie aérobie vient compléter l'outil de détection développé en condition anaérobie précédemment décrit.

III.2.3.1. Introduction

L'accumulation importante de sédiment dans les retenues d'eau, représente à l'échelle mondiale chaque année entre 0,5 à 1 % des capacités de stockage du sédiment (Schleiss *et al.* 2016) et peut nuire à la pérennité des exploitations hydroélectriques. Dans le cas de la France, une partie de la masse sédimentaire accumulée est gérée par le biais d'opérations de chasse d'hydrocurage. Au cours de cette décennie, les volumes de sédiment ainsi traités représentent une moyenne annuelle de 460 000 m³, avec des besoins à la hausse pour les années à venir (Therry 2019).

Ces opérations de curage, durant lesquelles le sédiment est brutalement envoyé en aval, présentent des risques pour l'environnement. Elles sont notamment connues pour entraîner une diminution des concentrations en O_2 , engendrée par la remise en suspension du sédiment, qui peut être catastrophique pour la faune aérobie (Baoligao *et al.* 2016). La concentration en O_2 ne doit pas être inférieure à 2 mg O_2 /L, afin de ne pas impacter les organismes aérobies en aval durant ces opérations (Catheline 1998 ; Baoligao *et al.* 2016).

Le transport de sédiment est caractérisé, en tête de bassin versant (BV), par des phénomènes de charriage, et en plaine, par des phénomènes de matière mises en suspension (Poirel 2001). Par conséquent, les opérations de chasse en tête de BV, sont principalement guidées par des contraintes d'évacuation du sédiment en aval, alors qu'en contexte de plaine, l'impact de la remise en suspension des sédiments sur les conditions physico-chimiques des masses d'eau, représente un enjeu plus important pour la bonne réalisation de ces opérations. Actuellement le taux de MES, représente le principal outil de dimensionnement et de suivi de ces opérations. Afin de prévoir et réguler ces opérations, les gestionnaires se basent notamment sur la concentration en sédiments remis en suspension (Yadzi et Moridi 2017), dont la valeur limite peut être appréhendée à partir des concentrations mesurées lors de crues (Petkovsek *et al.* 2020). La demande en oxygène, qui dépend de la nature chimique et de l'activité biologique du sédiment, peut être différente selon les sites et la période pour un même site (Bowman et Delfino 1980 ; Seiki *et al.* 1994). Dans ce contexte, une meilleure compréhension de la dynamique de consommation chimique et biologique en O_2 , lors de la mise en contact de sédiment avec l'oxygène dissous permettrait de mieux appréhender l'impact de ces opérations.

Dans les sédiments de retenues, la dynamique de l'oxygène est principalement induite par les microorganismes hétérotrophes pour métaboliser la MO (Lewis 2010). Cette activité intervient à des concentrations en O_2 supérieures à 2mg/L, varie avec la température, présente un temps de latence durant lequel les microorganismes s'adaptent et fait intervenir une étape d'hydrolyse de la MO (Gale *et al.* 1992 ; Meyer *et al.* 2004). La minéralisation de la MO implique aussi une libération d'azote (N) et de soufre (S) minéral. Le N est d'abord libéré sous forme réduite (ammonium NH_4^+), puis il peut être oxydé en présence d'oxygène sous forme de nitrite (NO_2^-) puis nitrate (NO_3^-) par des bactéries autotrophes, durant la nitrification. Le soufre est minéralisé sous forme de sulfate (SO_4^{2-}) en présence d'oxygène. Il existe aussi une consommation d' O_2 chimique, qui peut être liée à l'oxydation d'espèces réduites tel que le Fe^{II}

ou le Mn^{II} (Davison 1993), en fonction de leur potentiel d'oxydoréduction (voir Tableau 26) et de leur activité chimique.

Tableau 26 : Classement des différents couples red-ox, pouvant constituer des accepteurs terminaux d'électron, en fonction de leur potentiel (Eh en mV) (d'après Wiedemeier *et al.* 1999 ; Dolfing *et al.* 2007 ; Nancharaiah et Lens 2015 ; Frémion 2016 ; Sikora *et al.* 2017).

| Conditions | Métabolisme | Couple | Gain d'énergie Eh (mV) |
|------------|--|--|------------------------|
| aérobie | respiration aérobie | O ₂ /H ₂ O | 820 |
| | réduction de Fe | Fe ³⁺ /Fe ²⁺ | 770 |
| anaérobie | dénitrification | NO ₃ ⁻ /N ₂ | 740 |
| | réduction de Mn | MnO ₂ /MnCO ₃ | 610 |
| | réduction de Mn | MnO ₂ /Mn ²⁺ | 510 |
| | réduction de NO ₃ ⁻ | NO ₃ ⁻ /NO ₂ ⁻ | 430 |
| | réduction de NO ₃ ⁻ | NO ₃ ⁻ /NH ₄ ⁺ | 360 |
| | réduction de Fe | Fe(OH) ₃ /Fe ²⁺ | 100 - 200 |
| | réduction de Fe | Fe ₂ (OH) ₃ /Fe ²⁺ | 60 |
| | réduction de Fe | FeOOH/FeCO ₃ | -50 |
| | réduction de SO ₄ ²⁻ | SO ₄ ²⁻ /H ₂ S | -220 |
| | méthanogénèse | CO ₂ /CH ₄ | -240 |
| | réduction de H | H ⁺ /H ₂ | -410 |

De nombreuses études renseignent la consommation en O₂ du sédiment dans le fond de retenue, généralement à l'aide de chambre de respiration benthique située au-dessus du sédiment (Bowman et Delfino 1980 ; Wang 1980 ; DiToro *et al.* 1990 ; Lee *et al.* 2018). Dans ce cas, la demande en O₂, entre quelques mg_{O₂}/m²/jour et quelques dizaines de mg_{O₂}/m²/jour pour le sédiment lacustre, est associée à l'activité microbologique et à la concentration des différentes formes chimiques spontanément oxydées en présence d'O₂. Des protocoles ont été développés pour déterminer séparément chacune de ces consommations, notamment par l'ajout d'agent inhibant certaines voies de consommation, et mettent en avant l'importance de la consommation chimique en O₂ qui peut représenter de 71 à 80 % de la consommation totale en O₂ (Wang 1980). Ces études mesurent un état stationnaire du sédiment où la partie inférieure de celui-ci (> 5 cm) ne doit être que faiblement contributrice de l'état stationnaire. Ces études ne s'appliquent donc pas au cas des opérations de curage où le sédiment (colonne de sédiment supérieure à 1 m) est remis en suspension brutalement (Truax 1995 ; Rong et Shan 2016 ; Coenen 2019). Les travaux s'appliquant à ce contexte s'intéressent soit à la consommation globale du sédiment, soit à une seule voie de consommation (Bowman et Delfino 1980). Ils associent la quantité d'O₂ consommée i) à la concentration de matière en suspension (i.e. de sédiment remis en suspension), et ii) à la demande unitaire globale en O₂ du sédiment (i.e. quantité d'O₂ consommée par g_{sédiment}) d'origine chimique et/ou biologique, qui varie selon le sédiment (Tigrek et Aras 2011 ; Atkinson 1996 ; Petkovsek *et al.* 2020).

Pour le projet d'étude présenté ci-après, la consommation en O₂ de deux sédiments lacustres sera mesurée lors de leur remise en contact avec l'oxygène en milieu aqueux. Nous estimerons la part imputable à la demande chimique spontanée en O₂ et à la demande biologique en O₂. Pour cela, nous avons voulu dans un premier temps du projet, mettre au point un protocole dans le but d'observer successivement chacune de ces demandes. Nous couplerons ces expériences avec le suivi : i) du potentiel redox, associé à la consommation chimique spontanée en O₂ ; et ii) de l'activité microbologique, d'après l'activité hydrolytique à l'aide de la fluorescéine diacétate (FDA), la consommation biologique en O₂ déterminée par Oxitop® et l'évolution de la concentration en ammonium, nitrates et sulfates. Ces analyses auront pour but de valider l'efficacité du protocole à séparer la consommation en O₂ associée à des processus d'origine chimique, de celle d'origine biologique. Le cas échéant, ce projet permettra de donner les cinétiques associées à chacune de ces consommations en O₂, ainsi que les facteurs qui en sont à l'origine.

III.2.3.2. Résultats et discussion

III.2.3.2.1. Présentation générale des échantillons

L'expérience a été effectuée sur des échantillons de sédiment superficiel, prélevés à l'aide d'une benne Ekman (entre 0 et 10 cm), dans les retenues hydroélectriques de Champsanglard (CSG) en avril 2019 et Vassivière (VSV) en juillet 2019. Les échantillons ont été tamisés à 2 mm et stockés à 4°C en condition anaérobie. L'ensemble de ces caractéristiques sont reprises dans le Tableau 27 ci-dessous.

Tableau 27 : Caractéristiques générales des sédiments

| | CSG | VSV |
|------------------------|------------|-----------|
| <i>Localisation</i> | | |
| Lattitude | 46,2604 | 45,7939 |
| Longitude | 1,8793 | 1,8624 |
| <i>Caractérisation</i> | | |
| % MVS* | 21,5 ± 0,9 | 8,7 ± 0,5 |
| % C | 9,1 ± 0,0 | 4,3 ± 0,4 |
| Carbonate | ND** | ND |
| C/N | 11,9 ± 0,2 | 16 ± 2 |

* perte au feu de la matière sèche ; **non détecté

Les deux échantillons présentent une disparité en termes de quantité de MVS ou carbone, et de qualité, puisque CSG présente un taux de N plus élevé que celui de VSV. Ces caractéristiques sont susceptibles d'impacter les différents paramètres permettant la consommation en O₂ d'origine biologique.

III.2.3.2.2. Evolution de la consommation en O₂ du sédiment.

L'évolution de la concentration en O₂, illustrée à la Figure 57, présente des évolutions similaires pour les différents échantillons lors de leur mise en contact avec l'oxygène.

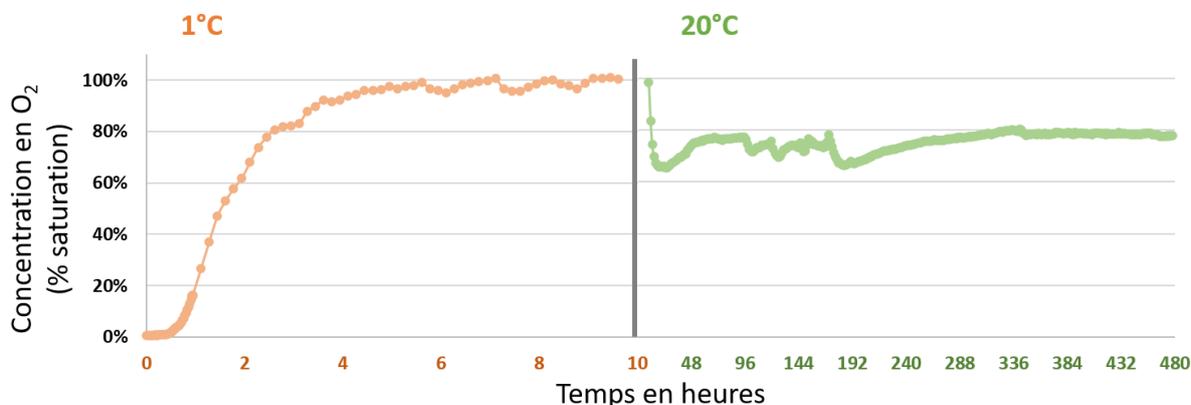


Figure 57 : Suivi de la concentration en O₂ dans un batch préparé avec le sédiment de Vassivière, exprimé en % de saturation en O₂ du milieu, à 1°C de t = 0 à t = 10h et à 20°C durant 20 jours.

L'évolution de la concentration en O₂, à la température de 1°C, semble se dérouler en deux phases distinctes. Une première phase, débutant à t = 0, est caractérisée par une concentration en O₂ nulle qui peut traduire une consommation spontanée et rapide en O₂. Elle est suivie par une phase de saturation en O₂ du milieu, qui témoigne d'une inhibition de la consommation en O₂ caractérisée par un profil de saturation en O₂. Ce profil reste similaire aux courbes de saturation du milieu sans consommation d'O₂, jusqu'à saturation du milieu. A la température de 20°C, une première phase de l'ordre de 5 à 10 heures, présente une diminution de la concentration en O₂ (entre 15% et 75%), puis cette concentration sera stable durant le reste de la phase d'incubation. Cela traduit la mise en place, à 20°C, d'une consommation en O₂ qui semble stable dans le temps.

Ces observations mettent en avant une inhibition de l'activité biologique à 1°C, qui peut être interprétée par une consommation chimique en O₂ à 1°C, et la mise en place rapide et durable de l'activité biologique à 20°C. Ce suivi n'est toutefois pas suffisant pour justifier l'origine de la consommation en O₂ du sédiment.

III.2.3.2.3. Processus de consommation en O₂

Les différents processus de consommation en O₂ seront renseignés en comparant l'évolution de la concentration en O₂ avec i) des marqueurs de la consommation chimique en O₂, du potentiel redox et ii) des indices de l'activité biologique, de l'activité hydrolytique et des concentrations en NH₃, NO₂⁻ et NO₃⁻, SO₄²⁻. L'ensemble de ces résultats est présenté à la Figure 58 et à la Figure 59. Le suivi de la concentration en O₂, durant la remise à l'air du sédiment, montre que la méthode est calibrée pour le suivi de la demande biologique en O₂ à 20°C avec la présence de condition aérobie (> 2 mg/L) durant toute cette période. Toutefois, ces mesures ne permettent pas de confirmer l'origine des différentes consommations en O₂ observées durant l'incubation du sédiment. Afin de mettre en évidence les processus responsables de chacune de ces étapes, nous allons suivre les marqueurs de l'activité biologique, que nous mettrons en parallèle avec l'évolution de la concentration en O₂.

L'évolution de ces marqueurs, durant les différentes étapes de la remise à l'air, est présentée séparément pour les températures de 1°C et 20°C respectivement à la Figure 58 et à la Figure 59.

Evolution à 1°C

L'activité hydrolytique à 1°C ne présente pas d'évolution significative et reste faible ($< 0,5 \text{ U.A ; Abs/g}_{\text{sédiment}}$), ce qui confirme l'inhibition de l'activité microbologique aérobie lors de cette première étape et appuie l'origine chimique de la consommation en O_2 . Nous pouvons constater que durant l'incubation à 1°C, l'évolution de la concentration en NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^{2-} et SO_4^{2-} , est négligeable, avec des concentrations inférieures à la limite de quantification (soit respectivement inférieures à 0,02 mg/L, 0,05 mg/L ; 0,05 mg/L et 0,15 mg/L) (MA.300 – Ions 1.3 CEAEQ), excepté pour le cas des sulfates pour les échantillons de CSG avec des concentrations faibles inférieures à 1 mg/L. Ces paramètres montrent que l'activité de minéralisation de la MO est négligeable durant l'incubation à 1°C. Le potentiel redox du sédiment, initialement de -80 à -85 mV pour les échantillons de CSG et de 10 à 20 mV pour les échantillons de VSV, augmente jusqu'à atteindre un plateau aux alentours de 200mV. En comparant l'évolution du potentiel redox avec la concentration en O_2 , nous remarquons que la première phase correspond avec l'augmentation du potentiel redox, jusqu'à des valeurs de 156 à 180mV et de 195 à 205 mV, respectivement pour CSG et VSV. Ces mesures, confirment que l'oxygène transféré vers le système est donc consommé par des phénomènes d'oxydation, et confirment la présence de condition anaérobie au cours de cette période. L'augmentation de la concentration en O_2 se déroule une fois le potentiel red-ox, supérieur à 180 mV. L'ensemble de ces données permet d'associer la consommation en O_2 , durant cette étape, à des processus non biologiques mais chimiques, impliquant potentiellement l'oxydation de formes réduites, par exemple de fer et de manganèse.

Evolution à 20°C

Le potentiel red-ox, supérieur à 200 mV, est stable durant cette étape, et exclut ou minimise la présence d'une consommation chimique forte en O_2 . L'activité hydrolytique du sédiment, à 20°C, montre une augmentation importante et rapide, qui traduit une augmentation de l'activité microbologique. Elle est multipliée par un facteur de 5 à 12, sur une période de 24h à 48h, pour les échantillons étudiés. Puis cette activité se stabilise à des valeurs de l'ordre de 1,5 à 3 U.A.abs/heure/ $\text{g}_{\text{sédiment}}$, respectivement pour CSG et VSV.

Les métabolites témoins d'une activité hydrolytique de la MO (NH_4^+ , SO_4^{2-}) présentent globalement une augmentation pendant la durée d'incubation à 20°C. Il est à noter, toutefois, que l'augmentation de ces métabolites est différente en fonction du type de sédiment. Ainsi pour CGS, le NH_3^+ augmente jusqu'à 70 mg/L pendant l'incubation, et la concentration de SO_4^{2-} atteint 40 mg/L. A titre comparatif, pour VSV, les concentrations en NH_4^+ , et SO_4^{2-} atteignent au bout de 20 heures d'incubation 10 mg/L. Une interprétation possible est que la MO de CGS est plus riche en N et S. Le ratio C/N de CGS est en effet plus élevé que celui de VSV, avec un % de C plus élevé pour CGS. Il faudrait donc vérifier notre hypothèse en déterminant les taux de S de la MO du sédiment. Nous notons aussi que l'activité FDA la plus forte, est présente au niveau du sédiment VSV (1,5 fois plus forte que pour CGS), dont le sédiment contient environ deux fois moins de C (soit 9% contre 4,3%, respectivement pour CGS et VSV). Cela montre que le C organique ne présente pas forcément la même accessibilité. Enfin, nous notons l'absence d'évolution de la concentration en nitrate, qui reste inférieure à la limite de détection pour tous les batchs, malgré une aération non limitante pour la nitrification. Nous pouvons donc supposer que la concentration en MO favorise plutôt le

métabolisme et la croissance des bactéries hétérotrophe, qui prennent la place et nuisent à la croissance des bactérie autotrophes nitrifiantes. La consommation en dioxygène n'est donc pas impactée, au cours de cette période d'incubation, par l'activité de nitrification dans nos conditions expérimentales. Ces résultats confirment la présence d'activité biologique à 20°C.

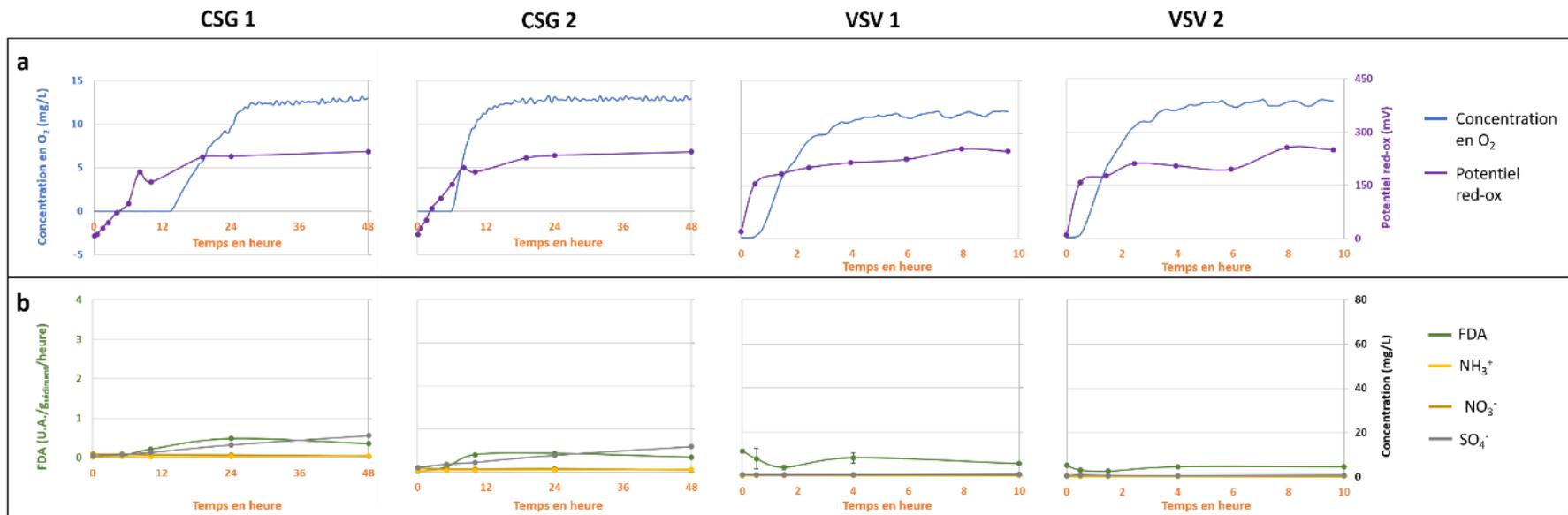


Figure 58 : Evolution des conditions physico-chimiques lors de la remise à l'air, à 1°C, des échantillons de sédiment de CSG 1, CSG 2, VSV 1 et VSV 2 : a) évolution de la concentration en O₂ (mg/L) et du potentiel red-ox (mV) ; b) évolution de la concentration en FDA (U.A./g_{sédiment}/heure), de la concentration en ammonium, nitrates et sulfates (mg/L), ces dernières sont inférieures aux limites de détection des méthodes respectives.

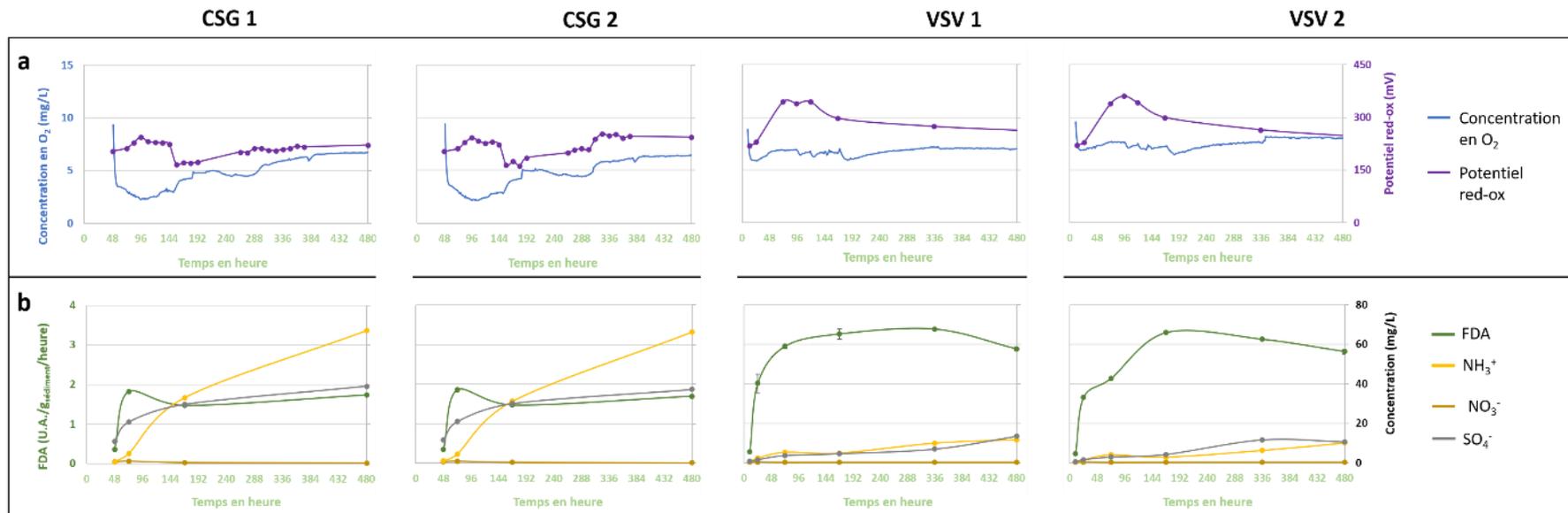


Figure 59 : Evolution des conditions physico-chimiques lors de la remise à l'air, à 20°C, des échantillons de sédiment de CSG 1, CSG 2, VSV 1 et VSV 2 : a) évolution de la concentration en O₂ (mg/L) et du potentiel red-ox (mV) ; b) évolution de la concentration en FDA (U.A./g_{sédiment}/heure), de la concentration en ammonium, nitrates et sulfates (mg/L).

III.2.3.2.4. Quantité d'O₂ consommé

Après avoir validé la capacité de cette expérience à distinguer la consommation en O₂ du sédiment d'origine biologique et chimique, nous nous sommes intéressés aux quantités d'O₂ mises en jeu par chacune de ces consommations. Puis les résultats de demande biologique en O₂, obtenus par cette méthode ont été comparés avec ceux obtenus par une méthode normalisée avec des systèmes Oxitop© afin de valider ces résultats. L'ensemble des valeurs de consommations en O₂ est présenté dans le Tableau 28.

Tableau 28 : Quantité d'O₂ consommée par le sédiment : i) par voie chimique et par voie biologique sur 20 jours lors de l'incubation en batch ; et ii) par voie biologique sur 20 jours d'après la méthode Oxitop©.

| <i>Batch</i> | CSG1 | CSG2 | VSV1 | VSV2 |
|---|-------------|-------------|-------------|-------------|
| demande chimique spontanée en O ₂ (mg _{O₂} /g _{sédiment}) | 43,4 | 19,4 | 2,3 | 1,8 |
| demande biologique en O ₂ (mg _{O₂} /g _{sédiment}) | 5,1 | 5,7 | 1,1 | 0,6 |
| <i>Oxitop</i> © | | | | |
| demande biologique en O ₂ (mg _{O₂} /g _{sédiment}) | 8,5 ± 2 | 8,7 ± 2 | 2,6 ± 5 | 1,8 ± 2 |

La consommation chimique en O₂ constitue la principale voie de consommation en O₂ (Tableau 28). En effet, cette demande représente de 89 à 77% et de 68 à 75% de la demande en O₂ sur 20 jours, respectivement pour CSG et VSV. La part d'O₂ consommée par des processus chimiques est comparable à celle obtenue par Wang *et al.* (1980), avec une chambre benthique sur des sédiments lacustres (entre 71% et 80%). La demande chimique spontanée en O₂ présente des variations importantes entre les échantillons. Dans notre étude, elle peut varier du simple au double pour des échantillons prélevés au même point d'une retenue, et peut varier d'un facteur 20 pour des échantillons de retenues différentes. Cela peut être mis en corrélation avec le taux d'espèces chimiques spontanément oxydables dans chaque sédiment, tel que le fer, le manganèse ou la MO.

La consommation biologique en O₂ peut présenter des différences. Dans ce cadre, la variation entre les sites, allant de 5,7 à 5,1 mg_{O₂}/g_{sédiment} pour CSG et de 0,6 à 1,1 mg_{O₂}/g_{sédiment} pour VSV, semble être prépondérante. En comparant cette demande biologique avec les caractéristiques du sédiment utilisé (Tableau 27), nous remarquons que la consommation biologique en O₂ est plus importante pour les échantillons de CSG, qui présentent un taux de MO supérieur à ceux de VSV, avec un ratio C/N plus faible qui est favorable à sa métabolisation. L'augmentation des métabolites NH₄⁺ et SO₄²⁻ témoignent aussi, dans le cas de CSG, d'une activité de minéralisation de la MO plus intensive. Il est cependant étonnant de constater que l'activité FDA est plus importante pour le sédiment VSV, d'un facteur 1,5. Cette activité hydrolytique intervient lors d'une première étape métabolique de la minéralisation, ce qui laisserait supposer que la nature de la MO biodisponible du sédiment est davantage polymérisée pour VSV que pour CSG.

De plus, nous remarquons que la demande biologique en O₂ sur 20 jours, d'après le dispositif expérimental proposé, présente des résultats en adéquations avec ceux obtenus par la méthode Oxitop®. Ces résultats sont du même ordre de grandeur, et présentent les mêmes tendances entre échantillons ($r^2 = 0,99$). Cette corrélation montre que ces méthodes réagissent de façon équivalente aux différents échantillons et que le protocole de suivi peut permettre le suivi de la demande biologique en O₂ du sédiment sur 20 jours.

III.2.3.3. Conclusion

Le protocole proposé, permet de séparer et mesurer la consommation non biologique (chimique) et biologique en O₂ du sédiment lors de sa remise à l'air, de manière *ex situ* en laboratoire. En effet, l'action de la température permet d'inhiber de façon suffisante l'activité biologique, pour permettre de mesurer distinctement chacune des consommations en O₂ dans l'intervalle de mesure, avec des variations de concentration en O₂ significatives. Les résultats mettent en évidence les quantités d'O₂ impliquées, mais également les processus impliqués, et la dynamique des différentes voies de consommation.

La demande chimique en O₂ est spontanée, instantanée, brutale, et mène à un épuisement du milieu en O₂ (oxygène libre dissous). Elle représente la principale consommation en O₂, entre 68% et 89%, sur une période courte, entre 12 et 24 h pour CSG et environ 5 h pour VSV. Cette demande chimique présente une forte variabilité entre échantillons, qui révèle l'hétérogénéité du sédiment. Cette demande est engendrée par l'oxydation de composés réduits, réaction spontanée et instantanée au contact de l'air. Cette demande présente une vitesse rapide et peut intervenir à des concentrations en O₂ très faibles (< 0,1 mg/L) pouvant conduire à l'épuisement du milieu en O₂.

La demande biologique en O₂, plus diffuse, se met en place sur une durée comprise entre 24h et 48h. Elle intervient sur 20 jours, pour des concentrations en O₂ du milieu supérieur à 2 mg/L et dépend surtout des microorganismes hétérotrophes. Dans tous les cas, cette activité va engendrer une modification du milieu, caractérisée par une augmentation de la concentration en métabolites issus de l'hydrolyse de la MO, l'ammonium et les ions sulfates, dans la phase aqueuse.

Ces résultats montrent que la quantité de sédiment remis en suspension ne permet pas à elle seule de déterminer la consommation en O₂ d'un sédiment remis à l'air. Sa nature impacte fortement la consommation en O₂ et ne peut être négligée. Ce protocole, simple à mettre en œuvre, pourrait fournir un outil pertinent pour appréhender et dimensionner ces opérations de curage.

III.2.4. Conclusion intermédiaire

Au cours de cette seconde partie, les travaux présentés avaient pour objectif d'étudier la pertinence d'outils permettant de renseigner l'évolution de la MO dans deux conditions. La première en condition anaérobie, avec le sédiment déposé en fond de retenue, est favorable à la génération et à l'émission de CH₄. La seconde, observée lors de la remise à l'air des sédiments lors de chasse d'hydrocurage, peut entraîner une réduction forte des concentrations en O₂ du milieu aquatique en aval.

La première étude a permis de valider une méthode d'incubation permettant de déterminer le potentiel CH₄ du sédiment sur 20 jours en conditions contrôlées, et les productions de CH₄, CO₂, N₂ et H₂ ont été déterminées. La production de biogaz a permis de révéler la présence de deux étapes métaboliques distinctes au cours de l'incubation. Entre 0 et 7 jours d'incubation, la production de biogaz faible et riche en N₂ suggère la prépondérance d'une activité dénitrifiante. Puis entre 7 et 20 jours, la production de biogaz augmente avec une composition majoritairement en CH₄, liée à une forte activité méthanogène. Les productions de CH₄ montrent que le potentiel CH₄ du sédiment présente des variations importantes, du simple au double pour des échantillons provenant d'une même retenue. Ce potentiel, compris entre 19 et 67 $\mu\text{mole}_{\text{CH}_4}/\text{g}_{\text{sédiment}}/20 \text{ jours}$, ne constitue pas un taux de conversion suffisamment élevé pour l'envisager comme ressource pour une valorisation *ex situ* du sédiment. Néanmoins, le rapport CH₄/CO₂ du sédiment de l'ordre de 82/18, est élevé et comparable à celui des matrices organiques « pures ». Le sédiment pourrait ainsi être utilisé comme inoculum ou amendement afin d'augmenter le taux de conversion de méthanisation de matrices organiques.

L'étude d'outils permettant de prédire le potentiel CH₄ du sédiment met en avant la pertinence de deux indices. i) La mesure de la concentration du coF₄₂₀, qui entre dans la voie métabolique de la méthanogène, montre, après 7 jours d'incubation, une corrélation avec le potentiel CH₄ à 20 jours ($r^2 = 0,69$). Cette mesure est rapide, facile à mettre en œuvre, demande peu de moyens, et permet de diminuer le temps d'estimation du potentiel CH₄. ii) La densité du sédiment est liée au potentiel CH₄ du sédiment à 20 jours ($r^2 = 0,71$). Cet indice est relatif et nécessite d'être étalonné. Néanmoins, il présente plusieurs avantages : il permet une cartographie fine du sédiment de surface, il ne nécessite pas de prélèvement de sédiment, et l'acquisition des données est rapide. La relation entre la mesure de densité du sédiment, telle que définie par la sonde de mesure utilisée et le potentiel CH₄ reste expérimentale. Les résultats suggèrent la possibilité de déterminer le potentiel CH₄ du sédiment et de pouvoir réaliser de façon simple le suivi des émissions de CH₄ au sein des retenues. De plus, l'étude de la relation entre les facteurs porosité, taux de MO, production de CH₄ et la densité mesurée par la sonde pourrait permettre une meilleure compréhension et l'amélioration de cette méthode. Cette méthodologie permettrait notamment de réaliser un suivi continu, englobant un nombre plus important de retenues. Toutefois, les résultats encourageants obtenus nécessitent d'être confirmés sur un panel d'échantillons plus étendu.

La deuxième étude, concernant le sédiment remis en suspension et en contact avec l'oxygène a permis de renseigner les dynamiques de consommation d'O₂. Ce dispositif permet de suivre l'évolution des indices, dans des plages de concentrations adaptées à leur mesure. Les mesures de la demande biologique en O₂ obtenue par cette méthode donnent des valeurs comparables à celles obtenues par la mesure Oxitop®, avec une évolution similaire des valeurs entre échantillons ($r^2 = 0,99$). Ces travaux ont permis de confirmer la pertinence du

protocole utilisé qui permet de mesurer de façon distincte et séquentielle les consommations d'O₂ liées à l'activité non biologique (chimique) et à l'activité biologique du sédiment, en inhibant l'activité biologique de façon thermique. L'analyse de chacune de ces consommations souligne des dynamiques différentes entre les deux. La consommation en O₂ d'origine chimique, spontanée et rapide, se caractérise par un épuisement du milieu en O₂ suite à l'oxydation des espèces réduites du milieu. Cette consommation intervient sur une période courte en moins de 24h, et présente des variations importantes entre les différents échantillons étudiés : de 2 à 43 mgO₂/g_{sédiment}.

La consommation en O₂ par voie biologique se met en place de façon progressive sur une période comprise entre 24h et 48h. Cette consommation en O₂ sur 20 jours représente une part limitée (entre 11% et 32%) de la demande des sédiments sur 20 jours. Ces résultats suggèrent que dans un contexte de chasse, la consommation en O₂ en aval est principalement contrôlée par des processus d'oxydation chimique du sédiment. Une fois ces espèces oxydées, une étape de resaturation du milieu en O₂ va s'établir et permettre la mise en place d'une activité biologique. Toutefois ce temps de latence met en avant l'importance de considérer la demande en O₂ chimique afin de mieux appréhender les quantités d'O₂ mises en jeu durant ces opérations.

De plus, l'analyse des dynamiques de la consommation d'O₂ dans le sédiment lors de sa remise à l'air, montre la nécessité et la pertinence de neutraliser la demande chimique afin de mesurer exclusivement la demande biologique en O₂, lors de mesures en batchs tels que celles par la méthode Oxitop®. Toutefois, cette méthode appliquée à deux échantillons de sédiment, ne permet pas d'interpréter l'ensemble des paramètres étudiés. L'étude d'un plus grand nombre d'échantillons permettrait de considérer la variabilité de la demande chimique au sein de mêmes sites, entre différents sites, et de mieux appréhender la consommation en O₂ durant les opérations de curage.

Conclusion et perspectives

Conclusion et perspectives

1 Rappel des objectifs

L'évolution de la MO dans les matrices organo-minérales, en contexte de diagénèse précoce, est notamment étudiée dans le cadre du sol. Pour le sol, il existe différents facteurs qui permettent d'expliquer l'évolution de la MO dans ces matrices. Parmi les facteurs impliqués dans les processus de stabilisation, on retrouve notamment les phénomènes d'occlusion de la MO, les phénomènes d'interaction de la MO avec la matrice organo-minérale, ou encore le potentiel de biodégradabilité de la MO. L'ensemble de ces facteurs fait intervenir les notions de bioaccessibilité et de biodégradabilité de la MO. La bioaccessibilité est relative à la mise à disposition de la MO pour les micro-organismes, autrement dit la possibilité pour les micro-organismes d'y avoir accès. La biodégradabilité est associée à la capacité des micro-organismes à métaboliser la MO, et représente la vitesse de transformation de la MO par ces micro-organismes.

Historiquement, les travaux sur la stabilité de la MO du sol ont été menés en considérant le caractère biodégradable comme prépondérant, associant son évolution dans le temps avec sa nature réfractaire à la métabolisation. A partir des années 2000, différentes études ont mis en avant le rôle prépondérant de la bioaccessibilité dans les processus d'évolution de la MO. Cette nouvelle vision a permis d'établir un modèle appelé « soil continuum model ». Les études sur la stabilité de la MO dans le sol sont nombreuses, ce qui n'est pas le cas pour le sédiment lacustre. Ces matrices présentent des différences par rapport à celle d'un sol. L'espace interstitielle des sédiments est majoritairement constitué d'eau, pouvant potentiellement améliorer les transferts au sein de la matrice, et remettre en question la possibilité de transposer le « soil continuum model » aux matrices sédimentaires. Par ailleurs, la partie superficielle du sédiment de retenue est en condition aérobie alors qu'en profondeur le sédiment est en condition anaérobie, cet environnement dépend néanmoins du type trophique de la retenue puisque pour certaines, toute la colonne sédimentaire est anaérobie, contrairement au sol.

2 Interprétation de la biodisponibilité

Les études reportées dans ce travail ont consisté à analyser la pertinence des facteurs de stabilisation de la MO, mis en évidence pour les sols, dans le cas des sédiments de retenues. Nous avons donc étudié le lien entre i) la bioaccessibilité, estimée par le biais d'une méthode d'extraction séquentielle de la MO ; ii) la biométabolisation, déterminée en mesurant la vitesse de minéralisation de la MO en condition aérobie et anaérobie ; et iii) la nature biochimique de la MO dans ces matrices. La détermination de ces différents paramètres a été abordée en adaptant et appliquant des méthodes couramment employées pour l'analyse des sols, des eaux et/ou des boues.

a) Bioaccessibilité de la MO

Le caractère bio-accessible de la MO a été approché par le biais d'une méthode d'extraction, selon la force d'interaction de la MO avec la matrice. Une méthode d'extraction séquentielle chimique, employée pour étudier des échantillons de sol (< 20 μm), a été adaptée, améliorée et appliquée au sédiment de retenues (< 2 mm). Cette méthode d'extraction chimique permet de solubiliser successivement, dans 6 phases aqueuses différentes, la MO de plus en plus fortement liée à la matrice sédimentaire. Autrement dit, cette méthode permet l'extraction de

groupes de MO selon sa bioaccessibilité et sa solubilité. Une étape d'extraction densitométrique a été ajoutée à la suite de l'extraction chimique. Cette étape permet de prendre en compte l'apport différencié par le prétraitement granulométrique de nos échantillons, et donc de la MO particulaire résiduaire qui peut y être associée.

b) Nature de la MO

Ces travaux ont montré que la matière carbonée de ces sédiments est principalement composée de phénols, de protéines et de carbohydrates, représentant respectivement entre $55 \pm 2\%$ et $60 \pm 5\%$, $21 \pm 5\%$ et $29 \pm 7\%$, $14 \pm 1\%$ et $18 \pm 1\%$ de la MO carbonée. La matière azotée du sédiment est majoritairement constituée de protéines, d'acides aminés et d'ammonium, avec des contributions respectives de $46 \pm 7\%$ à $56 \pm 25\%$, de $20 \pm 1\%$ à $34 \pm 2\%$ et de $8 \pm 11\%$ à $28 \pm 3\%$ de la matière azotée. L'étude de l'origine biochimique du C et du N, a également permis de différencier la nature chimique des phases. Ainsi, la composition biochimique de la MO carbonée est comparable entre les phases extraites et ne semble pas expliquer l'organisation de la MO dans les matrices sédimentaires. La répartition de l'azote, entre les phases, montre des différences entre les échantillons avec une distribution spécifique de certains éléments azotés. C'est notamment le cas des acides aminés, qui semblent avoir des interactions fortes avec la matrice, des NO_x , qui sont préférentiellement extraits après un traitement de réduction de la matrice, ou de l'ammonium, particulièrement présent dans la phase hydrosoluble.

c) Potentiel de minéralisation de la MO

Malgré l'aspect spécifique de la distribution de l'azote, la nature de la MO n'a pas permis d'établir de relation avec sa stabilité dans les matrices sédimentaires. En analysant l'impact des interactions organo-minérales sur la métabolisation, nous remarquons que la MO extraite des différentes phases, ont des vitesses de minéralisation comparables. En effet, dans ces conditions, la MO faiblement et la MO fortement liée, avec des taux en azote distincts, présentent une minéralisation quasi-totale après 20 jours d'incubation, en condition aérobie. Pourtant, la minéralisation de ces mêmes groupes au sein du sédiment (donc en tenant compte de leurs interactions organo-minérales), s'effectue à des vitesses très différentes. Les résultats montrent que le taux de minéralisation des différents pools de MO, diminue quand la force d'interaction augmente. En effet, la MO labile, avec un taux de minéralisation important, constitue une part négligeable du C organique total, inférieure à 2%, et représente pourtant une part conséquente du C dégradé, entre 6% et 22%. La MO faiblement liée constitue entre 18% et 25% du C organique total mais ne représente qu'entre 15% et 46% de la fraction dégradée. Pour la MO fortement liée la corrélation est moins probante car elle contribue pour 14% et 17% au C organique totale et représente entre 0% et 30% du C minéralisé.

En confrontant l'ensemble de ces paramètres, nous avons pu observer que la stabilité de la MO, au sein des matrices de sédiment lacustre, dépend principalement de son caractère bioaccessible et peu de sa nature (biodégradabilité). L'évolution de la MO est principalement dirigée par son degré d'attachement avec la matrice organo-minérale, et dépend notamment de sa répartition au sein de la matrice. Cette répartition va conditionner la vitesse de minéralisation de la MO. Ces travaux ont permis de confirmer la pertinence du « soil continuum model », pour déterminer la dynamique et l'évolution de la MO des sédiments lacustres. A contrario, la vitesse de dégradation « MO libre » du sédiment est corrélée à son ratio C/N. La vitesse de métabolisation globale en C et N de la MO est similaire en condition aérobie et anaérobie mais les phases mobilisées ne sont pas forcément les mêmes. Ceci suggère une

spécialisation enzymatique différente en fonction du métabolisme aérobie ou anaérobie, et/ou une affinité différente pour la MO car celle-ci serait de nature différente. Par ailleurs le taux de MO de la phase « libre » ne varie pas dans les deux conditions avant et après une incubation de 20 jours, et d'autres phases plus fortement liées ont par contre été mobilisées. Cela suggère un état stationnaire de la MO « libre » au sein du sédiment, qui s'explique par des apports de MO continus vers cette phase au cours de l'incubation.

3 Mise en place d'outils de suivi de l'évolution de la MO

Les travaux présentés dans une seconde partie ont porté sur le développement d'outils permettant de renseigner l'évolution de la MO du sédiment i) en condition anaérobie, et ii) dans le cas d'une remise en contact avec l'oxygène.

La première étude a consisté à valider une méthode d'incubation permettant de déterminer les productions de CH₄, CO₂, N₂ et H₂, du sédiment durant 20 jours en conditions contrôlées, et de déterminer la pertinence de différents indices pour prédire le potentiel CH₄ du sédiment. La production de biogaz *ex situ* a révélé la présence de deux étapes métaboliques successives au cours de l'incubation. Au cours de la première semaine, le biogaz produit est principalement constitué de N₂, caractérisant la survenue d'une activité dénitrifiante hétérotrophe. Puis, entre 7 et 20 jours le biogaz est majoritairement composé de CH₄, attestant une forte activité méthanogène. Ce potentiel CH₄, de 19 à 67 μmole_{CH₄}/g_{sédiment}, montre des différences importantes entre les échantillons d'une même retenue, avec des variations allant jusqu'à un facteur 3,5 pour la retenue de Champsanglard. Les indices *ex situ* retenus pour estimer le potentiel CH₄ du sédiment, basés sur la caractérisation générale de la MO, l'activité microbiologique, ou la densité du sédiment *in situ* (au fond de la retenue), ont été comparés avec le potentiel CH₄ sur 20 jours. Le taux de MO du sédiment (%MVS et %C), présente une correspondance faible avec le potentiel CH₄ à 20 jours. Cela s'explique par un caractère bioaccessible ou biodégradable différent de la MO entre les échantillons. L'analyse de l'activité microbiologique a montré que l'activité hydrolytique, mesurée par l'activité FDA (Fluoriscéine Diacétate), ne constitue pas un marqueur suffisamment spécifique, alors que l'activité méthanogène, estimée par le suivi du taux de coF₄₂₀, est en place à partir de 7 jours, et permet de suivre la production de CH₄ et d'estimer le potentiel du sédiment. Cette activité à 7 jours présente une bonne correspondance ($r^2 = 0,69$), et permettrait d'estimer rapidement le potentiel CH₄ du sédiment. Enfin, la densité du sédiment *in situ* présente une forte correspondance avec le potentiel CH₄ du sédiment ($r^2 = 0,71$). Cette méthode rapide et demandant peu de moyens, semble cohérente pour estimer le potentiel CH₄, d'autant plus qu'elle permet également de suivre l'évolution et la répartition du stock sédimentaire dans une retenue de façon précise. Cette étude n'explique pas la relation entre cet indice et la production de CH₄. Ces résultats suggèrent la possibilité de déterminer le potentiel CH₄ du sédiment et de suivre les émissions de CH₄ au sein des retenues. Toutefois, ils demandent d'appliquer ce type d'étude à un plus grand nombre de retenues, sur des périodes de prélèvement plus larges, afin de confirmer leur représentativité.

La seconde étude a pour but de mettre au point une méthode permettant de suivre la dégradation aérobie de la MO des sédiments, lors de leur mise en contact avec l'O₂. Le protocole proposé, en inhibant de façon temporaire l'activité biologique par une diminution de la température, permet de suivre successivement la cinétique de consommation d'O₂ par voie

chimique et par voie biologique. Les mesures de la demande biologique en O₂ obtenue par cette méthode, donnent des valeurs comparables à celle obtenues par la mesure Oxitop®, avec une évolution similaire des valeurs entre échantillons ($r^2 = 0,99$). La consommation par voie chimique, représente la principale voie de consommation (entre 68% et 89%), et se traduit par un épuisement du milieu en O₂ lié à l'état d'oxydation du milieu. Elle est instantanée et intervient sur une période courte, inférieure à 24h.

La consommation par voie biologique sur 20 jours, plus faible (entre 11% et 32%), se met progressivement en place en 48h, puis est stable durant le reste de l'incubation. Ces résultats, appliqués à un contexte de chasse, mettent en relation la consommation en O₂, en aval de la retenue, principalement avec des processus d'oxydation chimique du sédiment. Toutefois, cette méthode, appliquée seulement à deux échantillons de sédiment, ne permet pas d'interpréter l'ensemble des paramètres qui impactent la consommation chimique en O₂. L'étude d'un plus grand nombre d'échantillons permettrait de considérer la variabilité de la demande chimique, et d'appréhender de façon plus précise la consommation en O₂ durant les opérations de curage.

4 Perspectives à ce travail

Cette thèse atteste l'importance des interactions organo-minérales dans les processus de stabilisation de la MO des sédiments de retenues. Toutefois, ces facteurs appréhendés sous le spectre de la MO, ne s'intéresse pas au rôle de la fraction minérale dans ces processus de stabilisation. Pourtant de nombreuses études mettent en avant des mécanismes de stabilisation spécifiques liés à la nature minérale de la matrice. La phase minérale du sédiment, liée à la géologie de surface du bassin versant (BV), est similaire en différents points des retenues et pourrait expliquer des évolutions de la MO, actuelles ou à venir, propres à chacun des sites.

Pour les échantillons étudiés, la composition minéralogique des sédiments permet de distinguer les échantillons CPL et SP, avec un BV principalement magmatique, des échantillons de CSG et VF, plus riches en feldspath, mica, kaolinite et chlorite. Cette différence semble correspondre à la distribution, du C, et de certaines formes biochimiques, dans le sédiment. En effet, les échantillons de CPL et SP présentent un taux en matière carbonée environ 10% supérieur dans la phase faiblement liée, qui se caractérise par une composition plus riche en sucre et en phénol. De plus, durant l'extraction de la MO, 15 à 32% de la phase minérale totale, est attaquée. Des analyses minéralogiques (DRX) réalisées avant et après extraction, montrent que les composés cristallisés ne sont pas attaqués pendant le processus d'extraction de la MO. Les diffractogrammes obtenus après extraction présentent des pics, plus intenses et plus fins, caractéristiques des phases cristallines, confirmant la disparition des phases amorphes. Cette fraction minérale joue certainement un rôle important dans les interactions, et le processus de stabilisation de la MO. Certaines phases minérales connues pour être attaquées dans les conditions d'extraction, tel que kaolinite ou la smectite, semblent être stables pendant le traitement, pouvant supposer des interactions particulières dans ces matrices.

Ces éléments suggèrent que certaines questions sur l'organisation de la MO carbonée au sein du sédiment puissent être éclaircies en s'intéressant à la fraction minérale du sédiment. L'étude plus approfondie de cette matière, et de son comportement au cours de l'extraction,

pourrait notamment apporter des informations sur les mécanismes mis en jeu durant les différentes étapes d'extraction. La compréhension de ces mécanismes est primordiale pour interpréter l'agencement de la MO dans le sédiment, et déterminer les processus qui contrôlent son évolution.

D'autre part, l'étude de la consommation en oxygène du sédiment, lors de son aération, a mis en évidence le rôle prépondérant de la voie chimique. Cette consommation est liée à l'oxydation d'espèce réduites. Dans le sédiment, les formes réduites du fer (Fe^{II}) et du manganèse (Mn^{II}) sont connues pour intervenir dans ces processus de consommation d' O_2 (Davison, 1993). Afin de renseigner leur impact sur la consommation chimique en O_2 , nous avons mesuré la concentration de ces deux éléments dans le sédiment (paragraphe 0). La composition élémentaire en Fe et Mn des matrices étudiées est respectivement de 32 ± 5 mg de Fe et $0,77 \pm 0,05$ mg de Mn par g de sédiment pour CSG et respectivement de 19 ± 3 mg de Fe et $0,18 \pm 0,02$ mg de Mn par g de sédiment pour VSV. En comparant ces valeurs avec la consommation en O_2 par voie chimique (31 ± 17 mg et $2,1 \pm 0,4$ mg d' O_2 par g de sédiment, respectivement pour CSG et VSV), nous remarquons que cette composition élémentaire ne permet pas d'expliquer la consommation chimique spontanée en O_2 du sédiment. Ce résultat peut notamment s'expliquer par la présence de ces éléments sous différentes formes, ou comme constituant de structures minéralogiques. Une partie de ce stock, sous forme oxydée ou stable, ne contribue donc pas à la demande en O_2 par voie chimique. Par conséquent, nous nous sommes intéressés aux formes réduites de ces éléments, connus pour s'oxyder en présence d' O_2 . Ces formes réduites sont solubles, et ont été mesurées dans la phase aqueuse au cours de l'incubation (paragraphe II.1.5.4). Ces concentrations diminuent pour devenir négligeable après 12h et 0,5 h d'incubation, respectivement pour les échantillons de CSG et VSV. Ces résultats ne permettent pas de relier la consommation chimique en O_2 , avec les quantités de Fe et Mn totales, et les quantités de Fe^{II} et Mn^{II} dissoutes. Ils supposent le rôle d'autres espèces réduites dans cette consommation ou le rôle de ces espèces sous forme solide, qui n'ont pas été prises en compte.

Dans ce contexte, l'étude plus approfondie de la composition minérale du sédiment pour déterminer les différentes espèces impliquées, leur stock, et leur répartition dans le sédiment, permettrait l'estimation de la demande chimique en O_2 du sédiment, qui peut constituer un outil intéressant pour appréhender l'impact des opérations de curage sur la concentration en O_2 en aval des retenues.

Liste des publications et communications

Publications

Sous presse :

Bascle S, Bourven I, Baudu M (2020) Impact of the nature of organic matter and/or its organo-mineral interaction on microbial activity in dam sediment. *J Soils Sediments*.
<https://doi.org/10.1007/s11368-020-02751-8>

Soumis :

Bascle S, Bourven I, Baudu M, Organization of nitrogen and carbon in lacustrine sediment: A sequential extraction approach. soumis au journal “*Journal of soil and sediment*” en août 2020

Communications orales :

Bascle S, Bourven I, Baudu M, Characterization of organic matter from dam sediments: a chemical sequential approach. Université d’été Franco-Suédoise 2018, Limoges, France, 2018.

Bascle S, Bourven I, Baudu M, Robin V, Caractérisation de la matière organique des sédiments des retenues hydrauliques par extraction séquentielle couplée à des dosages colorimétriques et à la mesure de la demande biochimique en oxygène. 26^e Réunion des sciences de la Terre, Lille, France, 2018.

Bascle S, Bourven I, Baudu M, Recherche d’outils de détermination du potentiel méthane du sédiment d’une retenue d’eau. Revue de projets recherche-gestion sur des problématiques du bassin de la Loire et ses affluents (Semaine de REV*), Orléans, France, 2020.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- Abadie A, Viala C (2018) Le sondeur multifaisceaux en hydrographie : utilisations actuelles et futures. XYZ 17–27
- Adam D, Van Eck Gt (1988) Biogeochemical cycling of organic carbon in the sediments of the Grote Rug reservoir. Archiv für Hydrobiologie Ergebnisse Limnologie 319–330
- Adam G, Duncan H (2001) Development of a sensitive and rapid method for the measurement of total microbial activity using fluorescein diacetate (FDA) in a range of soils. Soil Biology and Biochemistry 33:943–951. [https://doi.org/10.1016/S0038-0717\(00\)00244-3](https://doi.org/10.1016/S0038-0717(00)00244-3)
- Agarry S e., Durojaiye A o., Solomon B o. (2008) Microbial degradation of phenols: a review. International Journal of Environment and Pollution 32:12–28. <https://doi.org/10.1504/IJEP.2008.016895>
- Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) (2010) La méthanisation, comment se transforme la matière organique en énergie ?
- Agostini F, Skoczylas F, Lafhaj Z (2007) About a possible valorisation in cementitious materials of polluted sediments after treatment. Cement and Concrete Composites 29:270–278. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2006.11.012>
- Aiken GR, McKnight DM, MacCarthy P, Wershaw RL (1985) Humic substances in soil, sediment, and water: Geochemistry, isolation, and characterization. Wiley
- Akkanen J, Lyytikäinen M, Tuikka A, Kukkonen JVK (2005) Dissolved organic matter in pore water of freshwater sediments: Effects of separation procedure on quantity, quality and functionality. Chemosphere 60:1608–1615. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.02.045>
- Akpaki O, Baba G, Koledzi KE, Segbeaya KN (2016) Quantification et valorisation en biogaz des boues de vidange du site d'Attidjin à Lomé. Journal de la société Ouest-Africaine de chimie 30–35
- Albergel J, Mansouri T, Zante P, et al (2004) Matière organique dans les sédiments des barrages collinaires en zone méditerranéenne semi-aride de Tunisie. Bulletin du Réseau Erosion 468–478
- Alderson DM, Evans MG, Rothwell JJ, Boulton S (2016) Classifying sedimentary organics: It is a matter of quality rather than quantity. Progress in Physical Geography: Earth and Environment 40:450–479. <https://doi.org/10.1177/0309133315625864>
- Alekseev YE, Garnovskii AD, Zhdanov YA (1998) Complexes of natural carbohydrates with metal cations. Russian Chemical Reviews 67:649–669. <https://doi.org/10.1070/RC1998v067n08ABEH000343>
- Algesten G, Sobek S, Bergstrom A-K, et al (2004) Contribution of sediment respiration to summer CO₂ emission from low productive boreal and subarctic lakes. Microbial Ecology 529–535
- Ali A, Reddy KR, DeBusk WF (1988) Seasonal changes in sediment and water chemistry of a subtropical shallow eutrophic lake. Hydrobiologia 159:159–167. <https://doi.org/10.1007/BF00014724>

- Alin SR, Johnson TC (2007) Carbon cycling in large lakes of the world: A synthesis of production, burial, and lake-atmosphere exchange estimates. *Global Biogeochemical Cycles* 21. <https://doi.org/10.1029/2006GB002881>
- Al-Mutlaq KF, Standley LJ, Simoneit BRT (2008) Composition and sources of extractable organic matter from a sediment core in Lake Kivu, East African rift valley. *Applied Geochemistry* 23:1023–1040. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2007.07.013>
- Alvarez CR, Alvarez R, Grigera MS, Lavado RS (1998) Associations between organic matter fractions and the active soil microbial biomass. *Soil Biology and Biochemistry* 30:767–773. [https://doi.org/10.1016/S0038-0717\(97\)00168-5](https://doi.org/10.1016/S0038-0717(97)00168-5)
- Amelung W, Brodowski S, Sandhage-Hofmann A, Bol R (2008) Combining Biomarker with Stable Isotope Analyses for Assessing the Transformation and Turnover of Soil Organic Matter. In: *Advances in Agronomy*. Elsevier, pp 155–250
- Amran MB, Lakkis MD, Lagarde F, et al (1993) Separation of bromide, bromate, iodide, iodate, nitrite, nitrate and selenite anions by capillary zone electrophoresis. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 345:420–423. <https://doi.org/10.1007/BF00325618>
- Anger B (2014) Caractérisation des sédiments fins des retenues hydroélectriques en vue d'une orientation vers des filières de valorisation matière. Thèse de doctorat, Caen
- Arndt S, Jørgensen BB, LaRowe DE, et al (2013) Quantifying the degradation of organic matter in marine sediments: A review and synthesis. *Earth-Science Reviews* 123:53–86. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2013.02.008>
- Arst H, Reinart A, Virta J (2008) Optical properties of boreal lake waters in Finland and Estonia. *Boreal Environment Research* 13:133–158
- Artz RRE, Chapman SJ, Jean Robertson AH, et al (2008) FTIR spectroscopy can be used as a screening tool for organic matter quality in regenerating cutover peatlands. *Soil Biology and Biochemistry* 40:515–527. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2007.09.019>
- Atkinson EE (1996) The feasibility of flushing sediment from reservoir
- Aufdenkampe AK, Hedges JI, Richey JE, et al (2001) Sorptive fractionation of dissolved organic nitrogen and amino acids onto fine sediments within the Amazon Basin. *Limnology and Oceanography* 46:1921–1935. <https://doi.org/10.4319/lo.2001.46.8.1921>
- Aumtong S, Magid J, Bruun S, de Neergaard A (2009) Relating soil carbon fractions to land use in sloping uplands in northern Thailand. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 131:229–239. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2009.01.013>
- Baglieri A, Ioppolo A, Nègre M, Gennari M (2007) A method for isolating soil organic matter after the extraction of humic and fulvic acids. *Organic Geochemistry* 38:140–150. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2006.07.007>
- Baoligao B, Xu F, Chen X, et al (2016) Acute impacts of reservoir sediment flushing on fishes in the Yellow River. *Journal of Hydro-environment Research* 13:26–35. <https://doi.org/10.1016/j.jher.2015.11.003>
- Baranov V, Lewandowski J, Krause S (2016a) Bioturbation enhances the aerobic respiration of lake sediments in warming lakes. *Biology Letters* 12. <https://doi.org/10.1098/rsbl.2016.0448>

- Baranov V, Lewandowski J, Romeijn P, et al (2016b) Effects of bioirrigation of non-biting midges (Diptera: Chironomidae) on lake sediment respiration. *Scientific Reports* 6:27-29. <https://doi.org/10.1038/srep27329>
- Basson G (1996) Sediment pass-through operations in reservoirs. *Proc Int Conf on Reservoir Sedimentation*
- Bastviken D, Cole J, Pace M, Tranvik L (2004a) Methane emissions from lakes: Dependence of lake characteristics, two regional assessments, and a global estimate. *Global Biogeochemical Cycles* 18. <https://doi.org/10.1029/2004GB002238>
- Bastviken D, Olsson M, Tranvik L (2003) Simultaneous measurements of organic carbon mineralization and bacterial production in oxic and anoxic lake sediments. *Microbial Ecology* 46:73–82
- Bastviken D, Persson L, Odham G, Tranvik L (2004b) Degradation of dissolved organic matter in oxic and anoxic lake water. *Limnology and Oceanography* 49:109–116. <https://doi.org/10.4319/lo.2004.49.1.0109>
- Battin TJ (1997) Assessment of fluorescein diacetate hydrolysis as a measure of total esterase activity in natural stream sediment biofilms. *Science of The Total Environment* 198:51–60. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(97\)05441-7](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(97)05441-7)
- Baudin F, Tribouillard N, Trichet J (2017) *Géologie de la matière organique*. EDP sciences
- Bauer JE, Bianchi TS (2011) Dissolved organic carbon cycling and transformation. In: *Treatise on Estuarine and Coastal Science*. Elsevier, pp 7–67
- Bayarsaikhan U, Ruhl AS, Jekel M (2016) Characterization and quantification of dissolved organic carbon releases from suspended and sedimented leaf fragments and of residual particulate organic matter. *Science of The Total Environment* 571:269–274. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.148>
- Bayer TK, Schallenberg M, Burns CW (2016) Contrasting controls on phytoplankton dynamics in two large, pre-alpine lakes imply differential responses to climate change. *Hydrobiologia* 771:131–150. <https://doi.org/10.1007/s10750-015-2625-2>
- Beamesderfer RCP, Rien TA, Nigro AA (1995) Differences in the Dynamics and Potential Production of Impounded and Unimpounded White Sturgeon Populations in the Lower Columbia River. *Transactions of the American Fisheries Society* 124:857–872. [https://doi.org/10.1577/1548-8659\(1995\)124<0857:DITDAP>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1577/1548-8659(1995)124<0857:DITDAP>2.3.CO;2)
- Bellair P, Pomerol C (1977) *Éléments de géologie*. Armand Colin, Paris, France
- Belzile N, Joly HA, Li H (1997) Characterization of humic substances extracted from Canadian lake sediments. *Canadian Journal of Chemistry* 75:14–27. <https://doi.org/10.1139/v97-003>
- Benyerou D, Boudjenane N, Belhadri M (2016) Caractérisation et valorisation des sédiments marins dans la fabrication des briques. *Journal of Materials and Environmental Science* 11
- Berga L, Buil JM, Bofill E, et al (2006) *Dams and Reservoirs, Societies and Environment in the 21st Century, Two Volume Set: Proceedings of the International Symposium on Dams in the Societies of the 21st Century, 22nd International Congress on Large Dams (ICOLD)*, Barcelona, Spain, 18 June 2006. CRC Press

- Biber MV, Gülaçar FO, Buffle J (1996) Seasonal variations in principal groups of organic Matter in a eutrophic lake using Pyrolysis/GC/MS. *Environmental Science & Technology* 30:3501–3507. <https://doi.org/10.1021/es960171x>
- Bichet V, Campy M (2013) *Montagnes du Jura, géologie et paysages*. Quatrième édition. Néo éditions
- Billen G, Nedwell DB, Brown CM (1982) *Modelling the processes of organic matter degradation and nutrients recycling in sedimentary systems*. Published for the Society for General Microbiology by Academic Press
- Bingham AH, Cotrufo MF (2016) Organic nitrogen storage in mineral soil: Implications for policy and management. *Science of The Total Environment* 551–552:116–126. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.02.020>
- Bižić-Ionescu M, Ionescu D, Günthel M, et al (2018) Oxidic methane cycling: New evidence for methane formation in oxidic lake water. In: Stams AJM, Sousa D (eds) *Biogenesis of Hydrocarbons*. Springer International Publishing, Cham, pp 1–22
- Blagodatskaya E, Blagodatsky S, Khomyakov N, et al (2016) Temperature sensitivity and enzymatic mechanisms of soil organic matter decomposition along an altitudinal gradient on Mount Kilimanjaro. *Scientific Reports* 6:22240. <https://doi.org/10.1038/srep22240>
- Boggs JS, Livermore DG, Seitz MG (1985) Humic Macromolecules in Natural Waters. *Journal of Macromolecular Science, Part C* 25:599–657. <https://doi.org/10.1080/07366578508081965>
- Bollag J-M (2017) *Soil Biochemistry*. Routledge
- Bonet A, Lelu-Walter M-A, Faugeron C, et al (2016) Physiological responses of the hybrid larch (*Larix × eurolepis* Henry) to cadmium exposure and distribution of cadmium in plantlets. *Environmental Science and Pollution Research* 23:8617–8626. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6094-6>
- Bowman G, Delfino J (1980) Sediment oxygen demand techniques: A review and comparison of laboratory and in situ systems. *Water Research* 14:491–499. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(80\)90215-8](https://doi.org/10.1016/0043-1354(80)90215-8)
- Bradley WH (1966) Tropical Lakes, copropel, and oil shale. *GSA Bulletin* 77:1333–1337. [https://doi.org/10.1130/0016-7606\(1966\)77\[1333:TLCAOS\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0016-7606(1966)77[1333:TLCAOS]2.0.CO;2)
- Bravard J-P (2018) *Crises sédimentaires du globe 1*. Hermes Science Publishing Ltd
- Bredenhand E, Samways MJ (2009) Impact of a dam on benthic macroinvertebrates in a small river in a biodiversity hotspot: Cape Floristic Region, South Africa. *Journal of Insect Conservation* 13:297–307. <https://doi.org/10.1007/s10841-008-9173-2>
- Bremner JM, Heintze SG, Mann PJG, Lees H (1946) Metallo-organic complexes in soil. *Nature* 158:790–791. <https://doi.org/10.1038/158790b0>
- Bremner JM, Lees H (1949) Studies on soil organic matter: The extraction of organic matter from soil by neutral reagents. *The Journal of Agricultural Science* 39:274–279. <https://doi.org/10.1017/S0021859600004214>

- Bremner JM, Shaw K (1954) Studies on the estimation and decomposition of amino sugars in soil. *The Journal of Agricultural Science* 44:152–159.
<https://doi.org/10.1017/S0021859600046232>
- Brodowski S, Amelung W, Haumaier L, Zech W (2007) Black carbon contribution to stable humus in German arable soils. *Geoderma* 139:220–228.
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2007.02.004>
- Brooker MP (1981) The impact of impoundments on the downstream fisheries and general ecology of rivers. *Advances in applied microbiology* 4:91–152
- Bruun S, Jensen ES, Jensen LS (2008) Microbial mineralization and assimilation of black carbon: Dependency on degree of thermal alteration. *Organic Geochemistry* 39:839–845.
<https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2008.04.020>
- Burdige DJ (2007) Preservation of organic matter in marine sediments: Controls, mechanisms, and an imbalance in sediment organic carbon budgets. *Chemical Reviews* 107:467–485.
<https://doi.org/10.1021/cr050347q>
- Burgis MJ, Darlington JPEC, Dunn IG, et al (1973) The biomass and distribution of organisms in Lake George, Uganda. *Proceedings of the Royal Society of London Series B Biological Sciences* 184:271–298. <https://doi.org/10.1098/rspb.1973.0049>
- Cabrera ML, Kissel DE, Vigil MF (2005) Nitrogen mineralization from organic residues. *Journal of Environmental Quality* 34:75–79. <https://doi.org/10.2134/jeq2005.0075>
- Cai Y, Gong Z, Qin B (2012) Benthic macroinvertebrate community structure in Lake Taihu, China: Effects of trophic status, wind-induced disturbance and habitat complexity. *Journal of Great Lakes Research* 38:39–48. <https://doi.org/10.1016/j.jglr.2011.12.009>
- Calvet R (2003) *Le sol : Propriétés et fonctions*, La France agricole
- Calvet R, Chenu C, Houot S (2015) *Les matières organiques des sols*, 3eme edn. La France agricole
- Canfield DE, Glazer AN, Falkowski PG (2010) The evolution and future of Earth's nitrogen cycle. *Science* 330:192–196. <https://doi.org/10.1126/science.1186120>
- Cao F, Bourven I, van Hullebusch ED, et al (2017) Hydrophobic molecular features of EPS extracted from anaerobic granular sludge treating wastewater from a paper recycling plant. *Process Biochemistry* 58:266–275. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2017.04.025>
- Carpenter SR (1983) Lake geometry: Implications for production and sediment accretion rates. *Journal of Theoretical Biology* 105:273–286.
[https://doi.org/10.1016/S0022-5193\(83\)80008-3](https://doi.org/10.1016/S0022-5193(83)80008-3)
- Carpentier M (2007) *Composition chimique des sédiments entrant dans la zone de subduction des Petites Antilles*. Thèse de doctorat, Université Joseph-Fourier - Grenoble I ; Université Libre de Bruxelles
- Carr AS, Boom A, Chase BM, et al (2010) Molecular fingerprinting of wetland organic matter using pyrolysis-GC/MS: an example from the southern Cape coastline of South Africa. *Journal of Paleolimnology* 44:947–961. <https://doi.org/10.1007/s10933-010-9466-9>

- Carrie J, Sanei H, Stern G (2012) Standardisation of Rock–Eval pyrolysis for the analysis of recent sediments and soils. *Organic Geochemistry* 46:38–53.
<https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2012.01.011>
- Carstea EM, Bridgeman J, Baker A, Reynolds DM (2016) Fluorescence spectroscopy for wastewater monitoring: A review. *Water Research* 95:205–219.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.03.021>
- Carter RJ, Hoxey A, Verheyen TV (1992) Complexation capacity of sediment humic acids as a function of extraction technique. *Science of The Total Environment* 125:25–31.
[https://doi.org/10.1016/0048-9697\(92\)90379-7](https://doi.org/10.1016/0048-9697(92)90379-7)
- Catheline C (1998) Vidange des barrages EDF : quels impacts sur l’environnement ? Université de Picardie
- Cauwet G (1981) Non-living particulate matter. In: Duursma EK, Dawson R (eds) Elsevier Oceanography Series. Elsevier, pp 71–89
- Centre d’expertise en analyse environnementale du Québec (2014) Détermination des nitrates et des nitrites : méthode colorimétrique automatisée avec le sulfate d’hydrazine et le N.E.D. Québec
- Centre d’expertise en analyse environnementale du Québec (2020) Détermination des anions : méthode par chromatographie ionique. Ministère de l’environnement et de la lutte contre les changements climatiques, Québec
- Chamoun S, De Cesare G, Schleiss AJ (2016) Managing reservoir sedimentation by venting turbidity currents: A review. *International Journal of Sediment Research* 31:195–204.
<https://doi.org/10.1016/j.ijsrc.2016.06.001>
- Chefetz B, Tarchitzky J, Deshmukh AP, et al (2002) Structural characterization of soil organic matter and humic acids in particle-size fractions of an agricultural soil. *Soil Science Society of America Journal* 66:13
- Chen M, Hur J (2015) Pre-treatments, characteristics, and biogeochemical dynamics of dissolved organic matter in sediments: A review. *Water Research* 79:10–25.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.04.018>
- Chen N, Chen M, Li J, et al (2015) Effects of human activity on erosion, sedimentation and debris flow activity – A case study of the Qionghai Lake watershed, southeastern Tibetan Plateau, China. *The Holocene* 25:973–988. <https://doi.org/10.1177/0959683615574893>
- Chen W, Westerhoff P, Leenheer JA, Booksh K (2003) Fluorescence excitation–emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter. *Environmental Science & Technology* 37:5701–5710. <https://doi.org/10.1021/es034354c>
- Chevallier T, Muchaonyerwa P, Chenu C (2003) Microbial utilisation of two proteins adsorbed to a vertisol clay fraction: toxin from *Bacillus thuringiensis* subsp. *tenebrionis* and bovine serum albumin. *Soil Biology and Biochemistry* 35:1211–1218.
[https://doi.org/10.1016/S0038-0717\(03\)00182-2](https://doi.org/10.1016/S0038-0717(03)00182-2)
- Chin Y, Gschwend PM (1991) The abundance, distribution, and configuration of porewater organic colloids in recent sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55:1309–1317.
[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(91\)90309-S](https://doi.org/10.1016/0016-7037(91)90309-S)

- Chorley RJ, Schumm SA, Sugden DE (1985) *Geomorphology*. Routledge Kegan & Paul, London ; New York
- Christensen BT (2001) Physical fractionation of soil and structural and functional complexity in organic matter turnover. *European Journal of Soil Science* 52:345–353. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2389.2001.00417.x>
- Christensen BT (1987) Decomposability of organic matter in particle size fractions from field soils with straw incorporation. *Soil Biology and Biochemistry* 19:429–435. [https://doi.org/10.1016/0038-0717\(87\)90034-4](https://doi.org/10.1016/0038-0717(87)90034-4)
- Church M (2002) Geomorphic thresholds in riverine landscapes. *Freshwater Biology* 47:541–557. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2427.2002.00919.x>
- Cicerone RJ, Oremland RS (1988) Biogeochemical aspects of atmospheric methane. *Global Biogeochem Cycles* 2:299–327. <https://doi.org/10.1029/GB002i004p00299>
- Coble PG, Lead J, Baker A, et al (2014) *Aquatic organic matter fluorescence*. Cambridge University Press
- Cocozza C, D’Orazio V, Miano TM, Shotyk W (2003) Characterization of solid and aqueous phases of a peat bog profile using molecular fluorescence spectroscopy, ESR and FT-IR, and comparison with physical properties. *Organic Geochemistry* 34:49–60. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(02\)00208-5](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(02)00208-5)
- Coenen EN, Christensen VG, Bartsch LA, et al (2019) Sediment oxygen demand: A review of in situ methods. *Journal of Environmental Quality* 48:403–411. <https://doi.org/10.2134/jeq2018.06.0251>
- Cole JJ, Prairie YT, Caraco NF, et al (2007) Plumbing the global carbon cycle: integrating inland waters into the terrestrial carbon budget. *Ecosystems* 10:172–185. <https://doi.org/10.1007/s10021-006-9013-8>
- Colin D (2003) Valorisation de sédiments fins de dragage en technique routière. Thèse de doctorat, Caen
- Collins HP, Elliott ET, Paustian K, et al (2000) Soil carbon pools and fluxes in long-term corn belt agroecosystems. *Soil Biology and Biochemistry* 32:157–168. [https://doi.org/10.1016/S0038-0717\(99\)00136-4](https://doi.org/10.1016/S0038-0717(99)00136-4)
- Colombo JC, Silverberg N, Gearing JN (1996) Biogeochemistry of organic matter in the Laurentian Trough, II. Bulk composition of the sediments and relative reactivity of major components during early diagenesis. *Marine Chemistry* 51:295–314. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(95\)00060-7](https://doi.org/10.1016/0304-4203(95)00060-7)
- Conrad R, Chan O-C, Claus P, Casper P (2007) Characterization of methanogenic Archaea and stable isotope fractionation during methane production in the profundal sediment of an oligotrophic lake (Lake Stechlin, Germany). *Limnology and Oceanography* 52:1393–1406. <https://doi.org/10.4319/lo.2007.52.4.1393>
- Conte SL (2004) Comparaison des données de réflectivité issues des sondeurs multifaisceaux, sondeurs de sédiments, et sismique HR3D. Thèse de doctorat, Université Rennes 1

- Cord-Ruwisch R, Seitz H-J, Conrad R (1988) The capacity of hydrogenotrophic anaerobic bacteria to compete for traces of hydrogen depends on the redox potential of the terminal electron acceptor. *Archives of Microbiology* 149:350–357.
<https://doi.org/10.1007/BF00411655>
- Crump BC, Kling GW, Bahr M, Hobbie JE (2003) Bacterioplankton community shifts in an arctic lake correlate with seasonal changes in organic matter source. *Applied and Environmental Microbiology* 69:2253–2268.
<https://doi.org/10.1128/AEM.69.4.2253-2268.2003>
- Cui Y, van Duijneveldt JS (2010) Adsorption of polyetheramines on montmorillonite at high pH. *Langmuir* 26:17210–17217. <https://doi.org/10.1021/la103278v>
- Cyle KT, Hill N, Young K, et al (2016) Substrate quality influences organic matter accumulation in the soil silt and clay fraction. *Soil Biology and Biochemistry* 103:138–148. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2016.08.014>
- Czimczik CI, Masiello CA (2007) Controls on black carbon storage in soils. *Global Biogeochemical Cycles* 21. <https://doi.org/10.1029/2006GB002798>
- Dar SA, Kleerebezem R, Stams AJM, et al (2008) Competition and coexistence of sulfate-reducing bacteria, acetogens and methanogens in a lab-scale anaerobic bioreactor as affected by changing substrate to sulfate ratio. *Applied Microbiology and Biotechnology* 78:1045–1055. <https://doi.org/10.1007/s00253-008-1391-8>
- Davis JA, Gloor Rolf (1981) Adsorption of dissolved organics in lake water by aluminum oxide. Effect of molecular weight. *Environmental Science & Technology* 15:1223–1229.
<https://doi.org/10.1021/es00092a012>
- Davison W (1993) Iron and manganese in lakes. *Earth-Science Reviews* 34:119–163.
[https://doi.org/10.1016/0012-8252\(93\)90029-7](https://doi.org/10.1016/0012-8252(93)90029-7)
- De Faria DM, Cardoso L de S, da Motta Marques D (2017) Epiphyton dynamics during an induced succession in a large shallow lake: wind disturbance and zooplankton grazing act as main structuring forces. *Hydrobiologia* 788:267–280.
<https://doi.org/10.1007/s10750-016-3002-5>
- De Leeuw JW, Largeau C (1993) A review of macromolecular organic compounds that comprise living organisms and their role in kerogen, coal, and petroleum formation. In: Engel MH, Macko SA (eds) *Organic Geochemistry: Principles and Applications*. Springer US, Boston, MA, pp 23–72
- Dean WE, Gorham E (1998) Magnitude and significance of carbon burial in lakes, reservoirs, and peatlands. *Geology* 26:535–538.
[https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1998\)026<0535:MASOCB>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1998)026<0535:MASOCB>2.3.CO;2)
- Deconinck J-F, Chamley H (2011) *Bases de sédimentologie*. Dunod, Paris
- Deemer BR, Harrison JA, Li S, et al (2016) Greenhouse gas emissions from reservoir water surfaces: A new global synthesis. *BioScience* 66:949–964.
<https://doi.org/10.1093/biosci/biw117>

- Del Giorgio PA, Peters RH (1994) Patterns in planktonic P:R ratios in lakes: Influence of lake trophicity and dissolved organic carbon. *Limnology and Oceanography* 39:772–787. <https://doi.org/10.4319/lo.1994.39.4.0772>
- Delafontaine MJ, Naveau HP, Nyns EJ (1979) Fluorimetric monitoring of methanogenesis in anaerobic digestors. *Biotechnology Letters* 1:71–74. <https://doi.org/10.1007/BF01398311>
- DeLapp RC, LeBoeuf EJ, Bell KD (2004) Thermodynamic properties of several soil- and sediment-derived natural organic materials. *Chemosphere* 54:527–539. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00710-0](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00710-0)
- Delarue F, Disnar J-R, Copard Y, et al (2013) Can Rock-Eval pyrolysis assess the biogeochemical composition of organic matter during peatification? *Organic Geochemistry* 61:66–72. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2013.06.004>
- Delhalle L, Daube G, Adolphe Y, et al (2012) A review of growth models in predictive microbiology to ensure food safety. *Biotechnologie, Agronomie, Société et Environnement* 16:369–381
- Delmas D (1980) Minéralisation de la matière organique et échanges ioniques à l'interface eau-sédiment de l'étang de Berre, Méditerranée. *Oceanologica Acta* 3:347–356
- DelSontro T, McGinnis DF, Sobek S, et al (2010) Extreme methane emissions from a Swiss hydropower reservoir: Contribution from bubbling sediments. *Environmental Science & Technology* 44:2419–2425. <https://doi.org/10.1021/es9031369>
- Derrien M, Shin K-H, Hur J (2019) Biodegradation-induced signatures in sediment pore water dissolved organic matter: Implications from artificial sediments composed of two contrasting sources. *Science of The Total Environment* 694:133714. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133714>
- Descloux S, Chanudet V, Serça D, Guérin F (2017) Methane and nitrous oxide annual emissions from an old eutrophic temperate reservoir. *Science of The Total Environment* 598:959–972. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.066>
- Descy JP, Darchambeau F, Schmid M (eds) (2012) *Lake Kivu: limnology and biogeochemistry of a tropical great lake*. Springer, Dordrecht
- Development Office of Research (2015) Report on the 2015 U.S. Environmental Protection Agency (EPA). U.S. Environmental Protection Agency
- Di Toro DM, Paquin PR, Subburamu K, Gruber DA (1990) Sediment oxygen demand model: methane and ammonia oxidation. *Journal of Environmental Engineering* 116:945–986. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(1990\)116:5\(945\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(1990)116:5(945))
- Dickens AF, Baldock JA, Smernik RJ, et al (2006) Solid-state ¹³C NMR analysis of size and density fractions of marine sediments: Insight into organic carbon sources and preservation mechanisms. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70:666–686. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.10.024>
- Dignac M-F, Rumpel C (2006) Relative distributions of phenol dimers and hydroxy acids in a cultivated soil and above ground maize tissue. *Organic Geochemistry* 37:1634–1638. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2006.06.019>

- Dijkgraaf PJM, Verkuylen MECG, van der Wiele K (1987) Complexation of calcium ions by complexes of glucaric acid and boric acid. *Carbohydr Res* 163:127–131. [https://doi.org/10.1016/0008-6215\(87\)80172-6](https://doi.org/10.1016/0008-6215(87)80172-6)
- Doevenspeck M (2007) Lake Kivu's methane gas: Natural risk, or source of energy and political security? *Africa Spectrum* 42:95–110
- Dolfing J, Eekert M van, Seech A, et al (2007) In Situ Chemical Reduction (ISCR) Technologies: Significance of Low Eh Reactions. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal* 17:63–74. <https://doi.org/10.1080/15320380701741438>
- Dolfing J, Mulder J-W (1985) Comparison of methane production rate and coenzyme F420 content of methanogenic consortia in anaerobic granular sludge. *Applied and Environmental Microbiology* 49:1142–1145
- Dorodnikov M, Kuzyakov Y, Fangmeier A, Wiesenberger GLB (2011) C and N in soil organic matter density fractions under elevated atmospheric CO₂: Turnover vs. stabilization. *Soil Biology and Biochemistry* 43:579–589. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2010.11.026>
- Downing JA, Watson SB, McCauley E (2001) Predicting cyanobacteria dominance in lakes. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 58:1905–1908. <https://doi.org/10.1139/f01-143>
- Duarte CM, Prairie YT (2005) Prevalence of Heterotrophy and Atmospheric CO₂ Emissions from Aquatic Ecosystems. *Ecosystems* 8:862–870. <https://doi.org/10.1007/s10021-005-0177-4>
- Dubach P, Mehta NC, Jakab T, et al (1964) Chemical investigations on soil humic substances. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 28:1567–1578. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(64\)90007-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(64)90007-9)
- Duband D, Tourasse P, Pinte J (1989) Le déficit des précipitations dans le Sud de la France (pluie-neige) pendant l'hiver 1988-1989. Conséquences sur l'hydrologie de haute et moyenne montagne. *La Houille Blanche* 534–543. <https://doi.org/10.1051/lhb/1989053>
- Duboc O, Dignac M-F, Djukic I, et al (2014) Lignin decomposition along an Alpine elevation gradient in relation to physicochemical and soil microbial parameters. *Global Change Biology* 20:2272–2285. <https://doi.org/10.1111/gcb.12497>
- Dubois M, Gilles KA, Hamilton JK, et al (1956) Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Analytical Chemistry* 28:350–356. <https://doi.org/10.1021/ac60111a017>
- Dubois S, Savoye N, Grémare A, et al (2012) Origin and composition of sediment organic matter in a coastal semi-enclosed ecosystem: An elemental and isotopic study at the ecosystem space scale. *Journal of Marine Systems* 94:64–73. <https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2011.10.009>
- Duc NT, Crill P, Bastviken D (2010) Implications of temperature and sediment characteristics on methane formation and oxidation in lake sediments. *Biogeochemistry* 100:185–196. <https://doi.org/10.1007/s10533-010-9415-8>
- Duchaufour P (2018) Introduction à la science du sol, 7th edn. Dunod
- Duchaufour P, Bonneau M, Souchier B (1977) Pédologie. Masson, Paris

- Dungait JAJ, Hopkins DW, Gregory AS, Whitmore AP (2012) Soil organic matter turnover is governed by accessibility not recalcitrance. *Global Change Biology* 18:1781–1796. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2486.2012.02665.x>
- Dynesius M, Nilsson C (1994) Fragmentation and Flow Regulation of River Systems in the Northern Third of the World. *Science* 266:753–762. <https://doi.org/10.1126/science.266.5186.753>
- Elser JJ, Bracken MES, Cleland EE, et al (2007) Global analysis of nitrogen and phosphorus limitation of primary producers in freshwater, marine and terrestrial ecosystems. *Ecology Letters* 10:1135–1142. <https://doi.org/10.1111/j.1461-0248.2007.01113.x>
- Ensminger LE, Gieseking JE (1942) Resistance of clay-adsorbed proteins to proteolytic hydrolysis. *Soil Science* 53:205–210
- Estes ER, Pockalny R, D'Hondt S, et al (2019) Persistent organic matter in oxic subseafloor sediment. *Nature Geoscience* 12:126–131. <https://doi.org/10.1038/s41561-018-0291-5>
- Evans RD, Rigler FH (1983) A test of lead-210 dating for the measurement of whole lake soft sediment accumulation. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 40:506–515. <https://doi.org/10.1139/f83-069>
- Fanin N, Fromin N, Buatois B, Hättenschwiler S (2013) An experimental test of the hypothesis of non-homeostatic consumer stoichiometry in a plant litter-microbe system. *Ecology Letters* 16:764–772. <https://doi.org/10.1111/ele.12108>
- Fantozzi F, Buratti C (2009) Biogas production from different substrates in an experimental Continuously Stirred Tank Reactor anaerobic digester. *Bioresource Technology* 100:5783–5789. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.06.013>
- Faure A (2017) Capacité d'un sédiment à se substituer à la fraction argileuse de la matière première de l'industrie des liants hydrauliques. These de doctorat, Limoges
- Favilli F, Egli M, Cherubini P, et al (2008) Comparison of different methods of obtaining a resilient organic matter fraction in Alpine soils. *Geoderma* 145:355–369. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2008.04.002>
- Fee EJ, Hecky RE, Kasian SEM, Cruikshank DR (1996) Effects of lake size, water clarity, and climatic variability on mixing depths in Canadian Shield lakes. *Limnology and Oceanography* 41:912–920. <https://doi.org/10.4319/lo.1996.41.5.0912>
- Feller C (1998) Un fractionnement granulométrique de la matière organique des sols en 1874. *Étude et Gestion des Sols* 6
- Fellman JB, Hood E, D'Amore DV, et al (2009) Seasonal changes in the chemical quality and biodegradability of dissolved organic matter exported from soils to streams in coastal temperate rainforest watersheds. *Biogeochemistry* 95:277–293. <https://doi.org/10.1007/s10533-009-9336-6>
- Fetzer S, Conrad R (1993) Effect of redox potential on methanogenesis by *Methanosarcina barkeri*. *Archives of Microbiology* 160:108–113. <https://doi.org/10.1007/BF00288711>
- Flaig W, Beutelspacher H, Rietz E (1975) Chemical composition and physical properties of humic substances. In: Gieseking JE (ed) *Soil Components: Vol. 1: Organic Components*. Springer, Berlin, Heidelberg, pp 1–211

- Fourçans A, Rousillon C, Denis J, et al (2013) F420 : un outil de diagnostic simple et performant. *L'eau, l'industrie, les nuisances* 35–39
- Fourvel G (2018) Valorisation agronomique des sédiments fins de retenues hydroélectriques en construction d'Anthrosols fertiles. These de doctorat, Agrocampus Ouest
- Frangipane G, Pistolato M, Molinaroli E, et al (2009) Comparison of loss on ignition and thermal analysis stepwise methods for determination of sedimentary organic matter. *Aquatic Conservation: Marine and Freshwater Ecosystems* 19:24–33. <https://doi.org/10.1002/aqc.970>
- Frémion F (2016) Dynamique des flux sédimentaires et des éléments métalliques en lien avec l'exploitation courante et exceptionnelle d'un barrage hydroélectrique. These de doctorat, Limoges
- Friedl G, Wüest A (2002) Disrupting biogeochemical cycles – Consequences of damming. 64:11
- Frølund B, Palmgren R, Keiding K, Nielsen PH (1996) Extraction of extracellular polymers from activated sludge using a cation exchange resin. *Water Research* 30:1749–1758. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(95\)00323-1](https://doi.org/10.1016/0043-1354(95)00323-1)
- Gale PM, Reddy KR, Graetz DA (1992) Mineralization of sediment organic matter under anoxic conditions. *Journal of Environmental Quality* 21:394–400. <https://doi.org/10.2134/jeq1992.00472425002100030015x>
- Gelda RK, Auer MT, Effler SW (1995) Determination of sediment oxygen demand by direct measurement and by inference from reduced species accumulation. *Marine and Freshwater Research* 46:81–88. <https://doi.org/10.1071/mf9950081>
- Gerbersdorf SU, Westrich B, Paterson DM (2009) Microbial extracellular polymeric substances (EPS) in freshwater sediments. *Microbial Ecology* 58:334–349. <https://doi.org/10.1007/s00248-009-9498-8>
- Giles J (2006) Methane quashes green credentials of hydropower. *Nature* 444:524–524. <https://doi.org/10.1038/444524a>
- Gleyzes C, Tellier S, Astruc M (2002) Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. *Trends in Analytical Chemistry* 21:451–467. [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(02\)00603-9](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(02)00603-9)
- Glud RN (2008) Oxygen dynamics of marine sediments. *Marine Biology Research* 4:243–289. <https://doi.org/10.1080/17451000801888726>
- Gobat J-M, Aragno M, Mathey W, et al (2010) *Le sol vivant : Base de pédologie-biologie des sols*. PPUR, Lausanne
- Goldman JC, Carpenter EJ (1974) A kinetic approach to the effect of temperature on algal growth1. *Limnology and Oceanography* 19:756–766. <https://doi.org/10.4319/lo.1974.19.5.0756>
- Goossens H, Düren RR, de Leeuw JW, Schenck PA (1989) Lipids and their mode of occurrence in bacteria and sediments: Lipids in the sediment of a stratified, freshwater lake. *Organic Geochemistry* 14:27–41. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(89\)90016-8](https://doi.org/10.1016/0146-6380(89)90016-8)

- Grandy AS, Sinsabaugh RL, Neff JC, et al (2008) Nitrogen deposition effects on soil organic matter chemistry are linked to variation in enzymes, ecosystems and size fractions. *Biogeochemistry* 91:37–49. <https://doi.org/10.1007/s10533-008-9257-9>
- Green VS, Stott DE, Diack M (2006) Assay for fluorescein diacetate hydrolytic activity: Optimization for soil samples. *Soil Biology and Biochemistry* 38:693–701. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2005.06.020>
- Greenland DJ (1971) Interactions between humic and fulvic acids and clays. *Soil Science* 111:34–41
- Gregorich EG, Beare MH, Stoklas U, St-Georges P (2003) Biodegradability of soluble organic matter in maize-cropped soils. *Geoderma* 113:237–252. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(02\)00363-4](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(02)00363-4)
- Gregorich EG, Greer KJ, Anderson DW, Liang BC (1998) Carbon distribution and losses: erosion and deposition effects. *Soil and Tillage Research* 47:291–302. [https://doi.org/10.1016/S0167-1987\(98\)00117-2](https://doi.org/10.1016/S0167-1987(98)00117-2)
- Grill G, Lehner B, Lumsdon AE, et al (2015) An index-based framework for assessing patterns and trends in river fragmentation and flow regulation by global dams at multiple scales. *Environmental Research Letters* 10:015001. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/10/1/015001>
- Grinham A, Dunbabin M, Albert S (2018) Importance of sediment organic matter to methane ebullition in a sub-tropical freshwater reservoir. *Science of The Total Environment* 621:1199–1207. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.10.108>
- Grossart H-P, Frindte K, Dziallas C, et al (2011) Microbial methane production in oxygenated water column of an oligotrophic lake. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 108:19657–19661. <https://doi.org/10.1073/pnas.1110716108>
- Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat (ed) (2014) Anthropogenic and natural radiative forcing. In: *Climate Change 2013 - The Physical Science Basis*. Cambridge University Press, Cambridge, pp 659–740
- Guillaume P, Morlier P, Viguier C (1991) Vitesse du son dans les sédiments marins durant les premiers stades du tassement. *Revue Française Géotechnique* 49–57. <https://doi.org/10.1051/geotech/1991057049>
- Guo M, Chorover J (2003) Transport and fractionation of dissolved organic matter in soil columns. *Soil Science* 168:108–118
- Haller L, Tonolla M, Zopfi J, et al (2011) Composition of bacterial and archaeal communities in freshwater sediments with different contamination levels (Lake Geneva, Switzerland). *Water Research* 45:1213–1228. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.11.018>
- Hamilton EL, Bachman RT (1982) Sound velocity and related properties of marine sediments. *The Journal of the Acoustical Society of America* 72:1891–1904. <https://doi.org/10.1121/1.388539>
- Hammes K, Schmidt MWI, Smernik RJ, et al (2007) Comparison of quantification methods to measure fire-derived (black/elemental) carbon in soils and sediments using reference

- materials from soil, water, sediment and the atmosphere: Black carbon quantification ring trial. *Global Biogeochemistry Cycles* 21. <https://doi.org/10.1029/2006GB002914>
- Hansen J, Sato M, Ruedy R, et al (2005) Efficacy of climate forcings. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 110. <https://doi.org/10.1029/2005JD005776>
- Hansen L, Blackburn T (1991) Aerobic and anaerobic mineralization of organic material in marine sediment microcosms. *Marine Ecology Progress Series* 75:283–291. <https://doi.org/10.3354/meps075283>
- Hanson PC, Pace ML, Carpenter SR, et al (2015) Integrating landscape carbon cycling: research needs for resolving organic carbon budgets of lakes. *Ecosystems* 18:363–375. <https://doi.org/10.1007/s10021-014-9826-9>
- Harrault L (2012) Influence de la structure des réseaux trophiques lacustres et des apports de matière organique sur la composition biochimique des compartiments biotiques et sur la biodégradabilité de la matière organique sédimentée. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI
- Haurine F (2015) Caractérisation d'atterrissements d'argiles récents sur le territoire français, en vue de leur valorisation dans l'industrie des matériaux de construction en terre cuite. Thèse de doctorat, Paris, ENMP
- Hayes MHB, Mylotte R, Swift RS (2017) Humin. In: *Advances in Agronomy*. Elsevier, pp 47–138
- Hedges JJ, Keil RG (1995) Sedimentary organic matter preservation: an assessment and speculative synthesis. *Marine Chemistry* 49:81–115. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(95\)00008-F](https://doi.org/10.1016/0304-4203(95)00008-F)
- Hedges JJ, Oades JM (1997) Comparative organic geochemistries of soils and marine sediments. *Organic Geochemistry* 27:319–361. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(97\)00056-9](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(97)00056-9)
- Hedges JJ, Parker PL (1976) Land-derived organic matter in surface sediments from the Gulf of Mexico. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 40:1019–1029. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(76\)90044-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(76)90044-2)
- Heiskanen JJ, Mammarella I, Ojala A, et al (2015) Effects of water clarity on lake stratification and lake-atmosphere heat exchange: Water clarity effects on heat exchange. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 120:7412–7428. <https://doi.org/10.1002/2014JD022938>
- Higuera M, Kerhervé P, Sanchez-Vidal A, et al (2014) Biogeochemical characterization of the riverine particulate organic matter transferred to the NW Mediterranean Sea. *Biogeosciences Discussions* 157–172. <https://doi.org/10.5194/bg-11-157-2014>
- Hobson RP, Page HJ (1932) Studies on the carbon and nitrogen cycles in the soil. VII. The nature of the organic nitrogen compounds of the soil: "Humic" nitrogen. *The Journal of Agricultural Science* 22:497. <https://doi.org/10.1017/S0021859600054058>
- Holgerson MA, Raymond PA (2016) Large contribution to inland water CO₂ and CH₄ emissions from very small ponds. *Nature Geoscience* 9:222–226. <https://doi.org/10.1038/ngeo2654>

- Hoogsteen MJJ, Lantinga EA, Bakker EJ, et al (2015) Estimating soil organic carbon through loss on ignition: effects of ignition conditions and structural water loss. *European Journal of Soil Science* 66:320–328. <https://doi.org/10.1111/ejss.12224>
- Hoogsteen MJJ, Lantinga EA, Bakker EJ, Tiftonell PA (2018) An evaluation of the loss-on-ignition method for determining the soil organic matter content of calcareous soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 49:1541–1552. <https://doi.org/10.1080/00103624.2018.1474475>
- Hopmans EC, Weijers JWH, Schefuß E, et al (2004) A novel proxy for terrestrial organic matter in sediments based on branched and isoprenoid tetraether lipids. *Earth and Planetary Science Letters* 224:107–116. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2004.05.012>
- Huang S, Wang Y, Ma T, et al (2015) Linking groundwater dissolved organic matter to sedimentary organic matter from a fluvio-lacustrine aquifer at Jiangnan Plain, China by EEM-PARAFAC and hydrochemical analyses. *Science of The Total Environment* 529:131–139. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.05.051>
- Huc AY (1988) Aspects of depositional processes of organic matter in sedimentary basins. In: Mattavelli L, Novelli L (eds) *Organic Geochemistry In Petroleum Exploration*. Pergamon, Amsterdam, pp 263–272
- Huc AY (1980) Origin and formation of organic matter in recent sediments and its relation to kerogen. In: *Kerogen: insoluble organic matter from sedimentary rocks*. Editions TECHNIP
- Humphreys J, Brye KR, Rector C, Gbur EE (2019) Methane emissions from rice across a soil organic matter gradient in Alfisols of Arkansas, USA. *Geoderma Regional* 16:e00200. <https://doi.org/10.1016/j.geodrs.2018.e00200>
- Hutchinson GE, Edmondson YH (1957) *A treatise on limnology*
- Huttunen JT, Alm J, Liikanen A, et al (2003) Fluxes of methane, carbon dioxide and nitrous oxide in boreal lakes and potential anthropogenic effects on the aquatic greenhouse gas emissions. *Chemosphere* 52:609–621. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00243-1](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00243-1)
- Ibàñez C, Prat N, Canicio A (1996) Changes in the hydrology and sediment transport produced by large dams on the lower Ebro river and its estuary. *Regulated Rivers: Research & Management* 12:51–62. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-1646\(199601\)12:1<51::AID-RRR376>3.0.CO;2-I](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1646(199601)12:1<51::AID-RRR376>3.0.CO;2-I)
- Ingvorsen K, Brock TD (1982) Electron flow via sulfate reduction and methanogenesis in the anaerobic hypolimnion of Lake Mendota. *Limnology and Oceanography* 27:559–564. <https://doi.org/10.4319/lo.1982.27.3.0559>
- Irwin ER, Freeman MC (2002) Proposal for adaptive management to conserve biotic integrity in a regulated segment of the Tallapoosa river, Alabama, U.S.A. *Conservation Biology* 16:1212–1222. <https://doi.org/10.1046/j.1523-1739.2002.00514.x>
- Ishiwatari R (1973) Chemical characterization of fractionated humic acids from lake and marine sediments. *Chemical Geology* 12:113–126. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(73\)90109-5](https://doi.org/10.1016/0009-2541(73)90109-5)

- Ittekkot V, Safiullah S, Arain R (1986) Nature of organic matter in rivers with deep sea connections: The Ganges-Brahmaputra and Indus. *Science of The Total Environment* 58:93–107. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(86\)90080-X](https://doi.org/10.1016/0048-9697(86)90080-X)
- Janzen HH, Campbell CA, Brandt SA, et al (1992) Light-fraction organic matter in soils from long-term crop rotations. *Soil Science Society of America Journal* 56:1799–1806. <https://doi.org/10.2136/sssaj1992.03615995005600060025x>
- Jardine PM, McCarthy JF, Weber NL (1989) Mechanisms of dissolved organic carbon adsorption on soil. *Soil Science Society of America Journal* 53:1378–1385. <https://doi.org/10.2136/sssaj1989.03615995005300050013x>
- Jastrow J, Six J (2005) Organic matter turnover. In: *Encyclopedia of Soil Science*, Second Edition. CRC Press
- John B, Yamashita T, Ludwig B, Flessa H (2005) Storage of organic carbon in aggregate and density fractions of silty soils under different types of land use. *Geoderma* 128:63–79. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2004.12.013>
- Johnson RK, Wiederholm T (1992) Pelagic-benthic coupling: The importance of diatom interannual variability for population oscillations of *Monoporeia affinis*. *Limnology and Oceanography* 37:1596–1607. <https://doi.org/10.4319/lo.1992.37.8.1596>
- Jones DL, Willett VB (2006) Experimental evaluation of methods to quantify dissolved organic nitrogen (DON) and dissolved organic carbon (DOC) in soil. *Soil Biology and Biochemistry* 38:991–999. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2005.08.012>
- Jones KL, Rees JF, Grainger JM (1983) Methane generation and microbial activity in a domestic refuse landfill site. *European journal of applied microbiology and biotechnology* 18:242–245. <https://doi.org/10.1007/BF00501516>
- Jonsson A, Meili M, Bergström A-K, Jansson M (2001) Whole-lake mineralization of allochthonous and autochthonous organic carbon in a large humic lake (örträsket, N. Sweden). *Limnology and Oceanography* 46:1691–1700. <https://doi.org/10.4319/lo.2001.46.7.1691>
- Kajak Z (1988) Considerations on Benthos Abundance in Freshwaters, its Factors and Mechanisms. *Internationale Revue der gesamten Hydrobiologie und Hydrographie* 73:5–19. <https://doi.org/10.1002/iroh.19880730103>
- Kalbitz K, Geyer S (2002) Different effects of peat degradation on dissolved organic carbon and nitrogen. *Organic Geochemistry* 33:319–326. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(01\)00163-2](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(01)00163-2)
- Kalbitz K, Schwesig D, Rethemeyer J, Matzner E (2005) Stabilization of dissolved organic matter by sorption to the mineral soil. *Soil Biology and Biochemistry* 37:1319–1331. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2004.11.028>
- Kalbitz K, Solinger S, Park J-H, et al (2000) Controls on the dynamics of dissolved organic matter in soils: A review. *Soil Science* 165:277–304
- Keiluweit M, Kleber M (2009) Molecular-level interactions in soils and sediments: The role of aromatic π -systems. *Environmental Science & Technology* 43:3421–3429. <https://doi.org/10.1021/es8033044>

- Kelleher BP, Simpson MJ, Simpson AJ (2006) Assessing the fate and transformation of plant residues in the terrestrial environment using HR-MAS NMR spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70:4080–4094. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.06.012>
- Keller M, Stallard RF (1994) Methane emission by bubbling from Gatun Lake, Panama. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 99:8307–8319. <https://doi.org/10.1029/92JD02170>
- Kelly CA, Rudd JWM, Furutani A, Schindler DW (1984) Effects of lake acidification on rates of organic matter decomposition in sediments. *Limnology and Oceanography* 29:687–694. <https://doi.org/10.4319/lo.1984.29.4.0687>
- Kelts K (1988) Environments of deposition of lacustrine petroleum source rocks: an introduction. Geological Society, London, Special Publications 40:3–26. <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.1988.040.01.02>
- Kerré B, Bravo CT, Leifeld J, et al (2016) Historical soil amendment with charcoal increases sequestration of non-charcoal carbon: a comparison among methods of black carbon quantification: Historical charcoal enhances soil carbon sequestration. *European Journal of Soil Science* 67:324–331. <https://doi.org/10.1111/ejss.12338>
- Kiem R, Kögel-Knabner I (2003) Contribution of lignin and polysaccharides to the refractory carbon pool in C-depleted arable soils. *Soil Biology and Biochemistry* 35:101–118. [https://doi.org/10.1016/S0038-0717\(02\)00242-0](https://doi.org/10.1016/S0038-0717(02)00242-0)
- Kim D, Min KJ, Lee K, et al (2016) Effects of pH, molar ratios and pre-treatment on phosphorus recovery through struvite crystallization from effluent of anaerobically digested swine wastewater. *Environmental Engineering Research* 22:12–18. <https://doi.org/10.4491/eer.2016.037>
- Kleber M, Johnson MG (2010) Advances in understanding the molecular structure of soil organic matter: Implications for interactions in the environment. In: Sparks DL (ed) *Advances in Agronomy*. Academic Press, pp 77–142
- Kleber M, Lehmann J (2019) Humic substances extracted by alkali are invalid proxies for the dynamics and functions of organic matter in terrestrial and aquatic ecosystems. *Journal of Environmental Quality* 48:207–216. <https://doi.org/10.2134/jeq2019.01.0036>
- Kleber M, Mikutta R, Torn MS, Jahn R (2005) Poorly crystalline mineral phases protect organic matter in acid subsoil horizons. *European Journal of Soil Science* 56:717–725. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2005.00706.x>
- Kleber M, Sollins P, Sutton R (2007) A conceptual model of organo-mineral interactions in soils: self-assembly of organic molecular fragments into zonal structures on mineral surfaces. *Biogeochemistry* 85:9–24. <https://doi.org/10.1007/s10533-007-9103-5>
- Klok J (1984) *Composition and origin of complex organic matter in recent marine sediments*. Delft University Press 126
- Knicker H, Hatcher PG (1997) Survival of protein in an organic-rich sediment: Possible protection by encapsulation in organic matter. *Naturwissenschaften* 84:231–234. <https://doi.org/10.1007/s001140050384>

- Kögel-Knabner I (2002) The macromolecular organic composition of plant and microbial residues as inputs to soil organic matter. *Soil Biology and Biochemistry* 34:139–162. [https://doi.org/10.1016/S0038-0717\(01\)00158-4](https://doi.org/10.1016/S0038-0717(01)00158-4)
- Kögel-Knabner I, Amelung W (2014) Dynamics, chemistry, and preservation of organic matter in soils. In: *Treatise on Geochemistry*. Elsevier, pp 157–215
- Kögel-Knabner I, Amelung W, Cao Z, et al (2010) Biogeochemistry of paddy soils. *Geoderma* 157:1–14. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2010.03.009>
- Kögel-Knabner I, Guggenberger G, Kleber M, et al (2008) Organo-mineral associations in temperate soils: Integrating biology, mineralogy, and organic matter chemistry. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 171:61–82. <https://doi.org/10.1002/jpln.200700048>
- Kögel-Knabner I, Kleber M (2011) Mineralogical, physicochemical and microbiological controls on soil organic matter stabilization and turnover. In: *Handbook of Soil Science. Resource Management and Environmental Impacts*, 2nd edn. CRC Press, p 830
- Kondolf GM, Gao Y, Annandale GW, et al (2014) Sustainable sediment management in reservoirs and regulated rivers: Experiences from five continents. *Earth's Future* 2:256–280. <https://doi.org/10.1002/2013EF000184>
- Kortelainen P, Pajunen H, Rantakari M, Saarnisto M (2004) A large carbon pool and small sink in boreal Holocene lake sediments. *Global Change Biology* 10:1648–1653. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2486.2004.00848.x>
- Kristensen E, Ahmed SI, Devol AH (1995) Aerobic and anaerobic decomposition of organic matter in marine sediment: Which is fastest? *Limnology and Oceanography* 40:1430–1437. <https://doi.org/10.4319/lo.1995.40.8.1430>
- Kristensen E, Penha-Lopes G, Delefosse M, et al (2012) What is bioturbation? The need for a precise definition for fauna in aquatic sciences. *Marine Ecology Progress Series* 446:285–302. <https://doi.org/10.3354/meps09506>
- Kumar A, Sharma MP (2014) Review of methodology for estimation of labile organic carbon in reservoirs and lakes for GHG emission.
- L'Agence Américaine pour la Protection de l'Environnement (US EPA) (2015) Greenhouse Gas (GHG) Emissions. In: US EPA. <https://www.epa.gov/ghgemissions>.
- Lallier-Verges E, Sifeddine A, Beaulieu JL de, et al (1993) Sensibilité de la sédimentation organique aux variations climatiques du Tardiglaciaire et de l'Holocène; le lac du Bouchet (Haute-Loire, France). *Bulletin de la Société Géologique de France* 164:661–673
- Langenbach K, Kusch P, Horn H, Kästner M (2009) Slow sand filtration of secondary clarifier effluent for wastewater reuse. *Environmental Science & Technology* 43:5896–5901. <https://doi.org/10.1021/es900527j>
- Le Quéré C, Andrew RM, Friedlingstein P, et al (2017) Global carbon budget. *Earth System Science Data Discussions* 1–79. <https://doi.org/10.5194/essd-2017-123>
- Lee M-H, Jung H-J, Kim S-H, et al (2018) Potential linkage between sediment oxygen demand and pore water chemistry in weir-impounded rivers. *Science of The Total Environment* 619–620:1608–1617. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.10.141>

- Lefèvre R (2015) Matière organique stable du sol: dynamique et mécanismes de (dé)stabilisation. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI
- Lehmann J, Kleber M (2015) The contentious nature of soil organic matter. *Nature* 528:60–68. <https://doi.org/10.1038/nature16069>
- Lehmann J, Solomon D (2010) Organic carbon chemistry in soils observed by Synchrotron-based spectroscopy. In: Singh B, Gräfe M (eds) *Developments in Soil Science*. Elsevier, pp 289–312
- Lehner B, Liermann CR, Revenga C, et al (2011) High-resolution mapping of the world's reservoirs and dams for sustainable river-flow management. *Frontiers in Ecology and the Environment* 9:494–502. <https://doi.org/10.1890/100125>
- Leinweber P, Schulten H-R (2000) Nonhydrolyzable forms of soil organic nitrogen: Extractability and composition. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 163:433–439. [https://doi.org/10.1002/1522-2624\(200008\)163:4<433::AID-JPLN433>3.0.CO;2-F](https://doi.org/10.1002/1522-2624(200008)163:4<433::AID-JPLN433>3.0.CO;2-F)
- Leong LS, Tanner PA (1999) Comparison of methods for determination of organic carbon in marine sediment. *Marine Pollution Bulletin* 38:875–879. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(99\)00013-2](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(99)00013-2)
- Lepane V, Tönno I, Alliksaar T (2010) HPLC approach for revealing age-related changes of aquatic dissolved organic matter in sediment core. *Procedia Chemistry* 2:101–108. <https://doi.org/10.1016/j.proche.2009.12.016>
- Lewis WM (2010) Lakes as ecosystems. In: *Lake ecosystem ecology: a global perspective*, Elsevier/Academic Press. Amsterdam ; Boston, pp 1–10
- Li F, Wang X, Li Y, et al (2006) Selective extraction and separation of Fe, Mn oxides and organic materials in river surficial sediments. *Journal of Environmental Sciences* 18:1233–1240. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(06\)60068-5](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(06)60068-5)
- Liang B, Lehmann J, Solomon D, et al (2008) Stability of biomass-derived black carbon in soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72:6069–6078. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.09.028>
- Likens GE (2010) *Lake ecosystem ecology: A global perspective*. Academic Press
- Lima IBT, Ramos FM, Bambace LAW, Rosa RR (2007) Methane emissions from large dams as renewable energy resources: A developing nation perspective. *Mitig Adapt Strateg Glob Change* 13:193–206. <https://doi.org/10.1007/s11027-007-9086-5>
- Liu Y, Conrad R, Yao T, et al (2017) Change of methane production pathway with sediment depth in a lake on the Tibetan plateau. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 474:279–286. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2016.06.021>
- Liu Z, Lee C (2007) The role of organic matter in the sorption capacity of marine sediments. *Marine Chemistry* 105:240–257. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2007.02.006>
- López Laseras P, Navarro E, Marce Romero R, et al (2006) Elemental ratios in sediments as indicators of ecological processes in Spanish reservoirs. *Limnética* 25:499–512

- Lopez-Sangil L, Rovira P (2013) Sequential chemical extractions of the mineral-associated soil organic matter: An integrated approach for the fractionation of organo-mineral complexes. *Soil Biology and Biochemistry* 62:57–67. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2013.03.004>
- Lorenz K, Lal R, Preston CM, Nierop KGJ (2007) Strengthening the soil organic carbon pool by increasing contributions from recalcitrant aliphatic bio(macro)molecules. *Geoderma* 142:1–10. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2007.07.013>
- Ludwig W, Probst J-L, Kempe S (1996) Predicting the oceanic input of organic carbon by continental erosion. *Global Biogeochemical Cycles* 10:23–41. <https://doi.org/10.1029/95GB02925>
- Lüniger G, Schwark L (2002) Characterisation of sedimentary organic matter by bulk and molecular geochemical proxies: an example from Oligocene maar-type Lake Enspel, Germany. *Sedimentary Geology* 148:275–288. [https://doi.org/10.1016/S0037-0738\(01\)00222-6](https://doi.org/10.1016/S0037-0738(01)00222-6)
- Lützw M v, Kögel-Knabner I, Ekschmitt K, et al (2006) Stabilization of organic matter in temperate soils: mechanisms and their relevance under different soil conditions – a review. *European Journal of Soil Science* 57:426–445. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2006.00809.x>
- Mach V, Blaser MB, Claus P, et al (2015) Methane production potentials, pathways, and communities of methanogens in vertical sediment profiles of river Sitka. *Front Microbiol* 6:. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2015.00506>
- Maeck A, DelSontro T, McGinnis DF, et al (2013) Sediment trapping by dams creates methane emission hot spots. *Environmental Science & Technology* 47:8130–8137. <https://doi.org/10.1021/es4003907>
- Maeck A, Hofmann H, Lorke A (2014) Pumping methane out of aquatic sediments: Ebullition forcing mechanisms in an impounded river. *Biogeosciences* 11:2925–2938. <https://doi.org/10.5194/bg-11-2925-2014>
- Mahmood K (1987) *Reservoir Sedimentation: Impact, Extent and Mitigation*. World Bank, Washington, D.C
- Mao J, Chen N, Cao X (2011) Characterization of humic substances by advanced solid state NMR spectroscopy: Demonstration of a systematic approach. *Organic Geochemistry* 42:891–902. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2011.03.023>
- Marchand C (2003) *Origine et devenir de la matière organique des sédiments de mangroves de Guyane française. - Précurseurs, Environnements de dépôt, Processus de décomposition et Relation avec les métaux lourds*. Thèse de doctorat, Université d'Orléans
- Marschner B, Brodowski S, Dreves A, et al (2008) How relevant is recalcitrance for the stabilization of organic matter in soils? *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 171:91–110. <https://doi.org/10.1002/jpln.200700049>
- Marschner B, Kalbitz K (2003) Controls of bioavailability and biodegradability of dissolved organic matter in soils. *Geoderma* 113:211–235. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(02\)00362-2](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(02)00362-2)

- Masciandaro G, Ceccanti B, Gallardo-Lancho JF (1998) Organic matter properties in cultivated versus set-aside arable soils. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 67:267–274. [https://doi.org/10.1016/S0167-8809\(97\)00124-2](https://doi.org/10.1016/S0167-8809(97)00124-2)
- Matilainen A, Gjessing ET, Lahtinen T, et al (2011) An overview of the methods used in the characterisation of natural organic matter (NOM) in relation to drinking water treatment. *Chemosphere* 83:1431–1442. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.01.018>
- Matrat O (2016) Dans la valorisation des sédiments fluviaux, il y a un intérêt immédiat à agir
- Mattei P, Pastorelli R, Rami G, et al (2017) Evaluation of dredged sediment co-composted with green waste as plant growing media assessed by eco-toxicological tests, plant growth and microbial community structure. *Journal of Hazardous Materials* 333:144–153. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.03.026>
- Mayer L, Schick L, Setchell F (1986) Measurement of protein in nearshore marine sediments. *Marine Ecology Progress Series* 30:159–165. <https://doi.org/10.3354/meps030159>
- McAllister DE, Craig JF, Davidson N, et al (2001) Biodiversity impacts of large dams McCully P (1996) *Silenced rivers: the ecology and politics of large dams*. Silenced rivers: the ecology and politics of large dams
- McKeague JA (1967) An evaluation of 0.1 M pyrophosphate and pyrophosphate-dithionite in comparison with oxalate as extractants of the accumulation products in podzols and some other Soils. *Canadian Journal of Soil Science* 47:95–99. <https://doi.org/10.4141/cjss67-017>
- McLauchlan KK, Hobbie SE (2004) Comparison of labile soil organic matter fractionation techniques. *Soil Science Society of America Journal* 68:1616–1625. <https://doi.org/10.2136/sssaj2004.1616>
- Meres M (2005) Analyse de la composition du biogaz en vue de l'optimisation de sa production et de son exploitation dans des centres de stockage des déchets ménagers. Thèse de doctorat, École nationale supérieure des mines
- Meybeck M (1987) Global chemical weathering of surficial rocks estimated from river dissolved loads. *American Journal of Science* 287:401–428. <https://doi.org/10.2475/ajs.287.5.401>
- Meyer A, Deiana J, Bernard A (2004) *Cours de microbiologie générale : avec problèmes et exercices corrigés*, 2nd edn. Doin
- Meyer-Reil L-A (1984) Bacterial biomass and heterotrophic activity in sediments and overlying waters. In: Hobbie JE, Williams PJ leB. (eds) *Heterotrophic Activity in the Sea*. Springer US, Boston, MA, pp 523–546
- Meyers PA (1994) Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chemical Geology* 114:289–302. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(94\)90059-0](https://doi.org/10.1016/0009-2541(94)90059-0)
- Meyers PA, Ishiwatari R (1995) Organic matter accumulation records in lake sediments. In: Lerman A, Imboden DM, Gat JR (eds) *Physics and Chemistry of Lakes*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp 279–328

- Meyers PA, Ishiwatari R (1993a) Lacustrine organic geochemistry: an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. *Organic Geochemistry* 20:867–900
- Meyers PA, Ishiwatari R (1993b) The Early Diagenesis of Organic Matter in Lacustrine Sediments. In: Engel MH, Macko SA (eds) *Organic Geochemistry: Principles and Applications*. Springer US, Boston, MA, pp 185–209
- Meyers PA, Ishiwatari R (1993c) Lacustrine organic geochemistry: an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. *Organic Geochemistry* 20:867–900. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(93\)90100-P](https://doi.org/10.1016/0146-6380(93)90100-P)
- Meyers PA, Leenheer MJ, Eaoie BJ, Maule SJ (1984) Organic geochemistry of suspended and settling particulate matter in Lake Michigan. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48:443–452. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(84\)90273-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(84)90273-4)
- Meyers PA, Teranes JL (2001) Sediment organic matter. In: Last WM, Smol JP (eds) *Tracking Environmental Change Using Lake Sediments: Physical and Geochemical Methods*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp 239–269
- Mikutta R, Kaiser K (2011) Organic matter bound to mineral surfaces: Resistance to chemical and biological oxidation. *Soil Biology and Biochemistry* 43:1738–1741. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2011.04.012>
- Mikutta R, Kleber M, Torn MS, Jahn R (2006) Stabilization of soil organic matter: association with minerals or chemical recalcitrance. *Biogeochemistry* 77:25–56. <https://doi.org/10.1007/s10533-005-0712-6>
- Moletta R (2015) *La méthanisation*, 3rd edn. Tec & Doc Lavoisier
- Mora JL, Guerra JA, Armas CM, et al (2007) Mineralization rate of eroded organic C in Andosols of the Canary Islands. *Science of The Total Environment* 378:143–146. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.01.040>
- Morris GL, Fan J (1998) *Reservoir Sedimentation Handbook: Design and Management of Dams, Reservoirs, and Watersheds for Sustainable Use*. McGraw Hill Professional
- Müller PJ, Suess E (1979) Productivity, sedimentation rate, and sedimentary organic matter in the oceans—I. Organic carbon preservation. *Deep Sea Research Part A Oceanographic Research Papers* 26:1347–1362. [https://doi.org/10.1016/0198-0149\(79\)90003-7](https://doi.org/10.1016/0198-0149(79)90003-7)
- Munir S (2011) Role of sediment transport in operation and maintenance of supply and demand based irrigation canals: application to Machai Maira Branch canals. CRC Press
- Mursec B, Vindis P, Janzekovic M, et al (2009) Analysis of different substrates for processing into biogas. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 37:8
- Muyzer G, Stams AJM (2008) The ecology and biotechnology of sulphate-reducing bacteria. *Nature Reviews Microbiology* 6:441–454. <https://doi.org/10.1038/nrmicro1892>
- Nakhli SAA, Panta S, Brown JD, et al (2019) Quantifying biochar content in a field soil with varying organic matter content using a two-temperature loss on ignition method. *Science of The Total Environment* 658:1106–1116. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.174>

- Nancharaiyah YV, Lens PNL (2015) Ecology and Biotechnology of Selenium-Respiring Bacteria. *Microbiology and Molecular Biology Reviews* 79:61–80.
<https://doi.org/10.1128/MMBR.00037-14>
- Nealson KH (1997) Sediment bacteria: Who's there, what are they doing, and what's new? *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 25:403–434.
<https://doi.org/10.1146/annurev.earth.25.1.403>
- Nicora CD, Anderson BJ, Callister SJ, et al (2013) Amino acid treatment enhances protein recovery from sediment and soils for metaproteomic studies. *Proteomics* 13:2776–2785.
<https://doi.org/10.1002/pmic.201300003>
- Nilsson C, Jansson R (1995) Floristic differences between riparian corridors of regulated and free-flowing boreal rivers. *Regulated Rivers: Research & Management* 11:55–66.
<https://doi.org/10.1002/rrr.3450110106>
- Nyakairu GWA, Koeberl C (2001) Mineralogical and chemical composition and distribution of rare earth elements in clay-rich sediments from central Uganda. *Geochemical Journal* 35:13–28. <https://doi.org/10.2343/geochemj.35.13>
- Ogier S (1999) Diagenèse précoce en domaine lacustre : étude des composés minéraux et organiques des sédiments récents du lac d'Aydat (Puy de Dôme, France). Thèse de doctorat, Université d'Orléans
- Olk DC, Bloom PR, Perdue EM, et al (2019) Environmental and agricultural relevance of humic fractions extracted by alkali from soils and natural waters. *Journal of Environmental Quality* 48:217–232. <https://doi.org/10.2134/jeq2019.02.0041>
- Olk DC, Cassman KG, Fan TWM (1995) Characterization of two humic acid fractions from a calcareous vermiculitic soil: Implications for the humification process. *Geoderma* 65:195–208. [https://doi.org/10.1016/0016-7061\(95\)94048-9](https://doi.org/10.1016/0016-7061(95)94048-9)
- Ortueta M, Celaya A, Mijangos F, Muraviev D (2015) Ion exchange synthesis of struvite accompanied by isothermal supersaturation: influence of polymer matrix and functional groups type. *Solvent Extraction and Ion Exchange* 33:65–74.
<https://doi.org/10.1080/07366299.2014.951283>
- Otto A, Simpson MJ (2006) Evaluation of CuO oxidation parameters for determining the source and stage of lignin degradation in soil. *Biogeochemistry* 80:121–142.
<https://doi.org/10.1007/s10533-006-9014-x>
- Pace M, Prairie YT (2005) Respiration in wetland ecosystems. In: Del Giorgio P, Williams P (eds) *Respiration in Aquatic Ecosystems*. Oxford University Press, pp 83–102
- Pace ML, Cole JJ (2002) Synchronous variation of dissolved organic carbon and color in lakes. *Limnology and Oceanography* 47:333–342. <https://doi.org/10.4319/lo.2002.47.2.0333>
- Pansu M, Gautheyrou J (2007) *Handbook of soil analysis: Mineralogical, organic and inorganic methods*. Springer Science & Business Media
- Paolozzi L, Roose-Amsaleg C, Liébart J-C, et al (2015) *Microbiologie*. Dunod
- Pape T, Blumenberg M, Seifert R, et al (2008) Marine methane biogeochemistry of the Black Sea: A review. In: Dilek Y, Furnes H, Muehlenbachs K (eds) *Links between geological*

- processes, microbial activities and evolution of life: Microbes and geology. Springer Netherlands, Dordrecht, pp 281–311
- Park M, Snyder SA (2018) Sample handling and data processing for fluorescent excitation-emission matrix (EEM) of dissolved organic matter (DOM). *Chemosphere* 193:530–537. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.11.069>
- Patience RL, Baxby M, Bartle KD, et al (1992) The functionality of organic nitrogen in some recent sediments from the Peru upwelling region. *Organic Geochemistry* 18:161–169. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(92\)90126-I](https://doi.org/10.1016/0146-6380(92)90126-I)
- Paul EA (2016) The nature and dynamics of soil organic matter: Plant inputs, microbial transformations, and organic matter stabilization. *Soil Biology and Biochemistry* 98:109–126. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2016.04.001>
- Paul EA, Clark FE (1996) *Soil microbiology and biochemistry*, 2nd edn. New York
- Peberdy JF (1990) Fungal Cell Walls — A Review. In: Kuhn PJ, Trinci APJ, Jung MJ, et al. (eds) *Biochemistry of Cell Walls and Membranes in Fungi*. Springer, Berlin, Heidelberg, pp 5–30
- Pelmont J (2005) *Biodégradations et métabolismes : les bactéries pour les technologies de l'environnement*. EDP Sciences
- Peng K, Cai Y, Qin B, Gong Z (2019) The effect of wind speed decline on macroinvertebrates in Lake Taihu, China. *Science of The Total Environment* 662:481–489. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.267>
- Pepper IL, Gerba CP, Gentry TJ, Maier RM (eds) (2008) *Environmental microbiology*, 2nd Edition. Academic Press, Amsterdam ; Boston
- Pessenda LCR, Gouveia SEM, Aravena R (2001) Radiocarbon Dating of Total Soil Organic Matter and Humic Fraction and Its Comparison with ¹⁴C Ages of Fossil Charcoal. *Radiocarbon* 43:595–601. <https://doi.org/10.1017/S0033822200041242>
- Petkovšek G, Roca M, Kitamura Y (2020) Sediment flushing from reservoirs: a review. *Dams and Reservoirs* 30:12–21. <https://doi.org/10.1680/jdare.20.00005>
- Petts GE (1980) Morphological changes of river channels subsequent to headwater impoundment. *Journal of the Institution of Water Engineers and Scientists* 34:374–382
- Petts GE, Gurnell AM (2005) Dams and geomorphology: Research progress and future directions. *Geomorphology* 71:27–47. <https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2004.02.015>
- Piccolo A (2001) The supramolecular structure of humic substances. *Soil Science* 166:810–832. <https://doi.org/10.1097/00010694-200111000-00007>
- Plancque G, Amekraz B, Moulin V, et al (2001) Molecular structure of fulvic acids by electrospray with quadrupole time-of-flight mass spectrometry. *Rapid Commun Mass Spectrom* 15:827–835. <https://doi.org/10.1002/rcm.307>
- Poirel A (2001) La gestion des sédiments par chasse (1) : retour d'expérience sur quelques aménagements hydrauliques alpins. *La Houille Blanche* 55–61. <https://doi.org/10.1051/lhb/2001070>

- Poot A, Quik JTK, Veld H, Koelmans AA (2009) Quantification methods of Black Carbon: Comparison of Rock-Eval analysis with traditional methods. *Journal of Chromatography A* 1216:613–622. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2008.08.011>
- Popp BN, Trull T, Kenig F, et al (1999) Controls on the carbon isotopic composition of southern ocean phytoplankton. *Global Biogeochemical Cycles* 13:827–843. <https://doi.org/10.1029/1999GB900041>
- Post FJ (1977) The microbial ecology of the Great Salt Lake. *Microbial Ecology* 3:143–165. <https://doi.org/10.1007/BF02010403>
- Prairie YT, Bird DF, Cole JJ (2002) The summer metabolic balance in the epilimnion of southeastern Quebec lakes. *Limnology and Oceanography* 47:316–321. <https://doi.org/10.4319/lo.2002.47.1.0316>
- Preston CM, Schmidt MWI (2006) Black (pyrogenic) carbon: a synthesis of current knowledge and uncertainties with special consideration of boreal regions. *Biogeosciences* 3:397–420. <https://doi.org/10.5194/bg-3-397-2006>
- Prevost O (2008) Destination des sédiments fluviaux contaminés retirés des canaux : optimisation des filières et possibilités de valorisation. *TSM* 71–79. <https://doi.org/10.1051/tsm/200809071>
- Probst JL, Suchet PA (1992) Fluvial suspended sediment transport and mechanical erosion in the Maghreb (North Africa). *Hydrological Sciences Journal* 37:621–637. <https://doi.org/10.1080/02626669209492628>
- Purvaja R, Ramesh R, Ray AK, Rixen T (2008) Nitrogen cycling: A review of the processes, transformations and fluxes in coastal ecosystems. *Current Science* 94:1419–1438
- Qafoku NP, Sumner ME (2001) Retention and transport of calcium nitrate in variable charge subsoils. *Soil Sci* 166:297–307. <https://doi.org/10.1097/00010694-200105000-00001>
- Qian P, Schoenau JJ (2002) Availability of nitrogen in solid manure amendments with different C:N ratios. *Canadian Journal of Soil Science* 82:219–225. <https://doi.org/10.4141/S01-018>
- Qiang T, Xiao-quan S, Zhe-ming N (1994) Evaluation of a sequential extraction procedure for the fractionation of amorphous iron and manganese oxides and organic matter in soils. *Science of The Total Environment* 151:159–165. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(94\)90172-4](https://doi.org/10.1016/0048-9697(94)90172-4)
- Qin B, Hu W, Gao G, et al (2004) Dynamics of sediment resuspension and the conceptual schema of nutrient release in the large shallow Lake Taihu, China. *Chinese Science Bulletin* 49:54–64. <https://doi.org/10.1007/BF02901743>
- Quiquampoix H, Burns RG (2007) Interactions between proteins and soil mineral surfaces: Environmental and health consequences. *Elements* 3:401–406. <https://doi.org/10.2113/GSELEMENTS.3.6.401>
- Rantakari M, Kortelainen P (2005) Interannual variation and climatic regulation of the CO₂ emission from large boreal lakes. *Global Change Biology* 11:1368–1380. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2486.2005.00982.x>
- Raymond PA, Hartmann J, Lauerwald R, et al (2013) Global carbon dioxide emissions from inland waters. *Nature* 503:355–359. <https://doi.org/10.1038/nature12760>

- Reay DS, Smith P, Christensen TR, et al (2018) Methane and Global Environmental Change. *Annual Review of Environment and Resources* 43:165–192.
<https://doi.org/10.1146/annurev-environ-102017-030154>
- Regnier P, Friedlingstein P, Ciais P, et al (2013) Anthropogenic perturbation of the carbon fluxes from land to ocean. *Nature Geoscience* 6:597–607.
<https://doi.org/10.1038/ngeo1830>
- Réseau lacs sentinelles (2016) Rapport annuel 2016 du monitoring : Observatoire des lacs d'altitude
- Rice J, MacCarthy P (1989) Isolation of humin by liquid-liquid partitioning. *Science of The Total Environment* 81/82:61–69
- Rice JA, MacCarthy P (1991) Statistical evaluation of the elemental composition of humic substances. *Organic Geochemistry* 17:635–648.
[https://doi.org/10.1016/0146-6380\(91\)90006-6](https://doi.org/10.1016/0146-6380(91)90006-6)
- Richey JE, Melack JM, Aufdenkampe AK, et al (2002) Outgassing from Amazonian rivers and wetlands as a large tropical source of atmospheric CO. *Nature* 416:617–620.
<https://doi.org/10.1038/416617a>
- Rillig MC, Caldwell BA, Wösten HAB, Sollins P (2007) Role of proteins in soil carbon and nitrogen storage: Controls on persistence. *Biogeochemistry* 85:25–44.
<https://doi.org/10.1007/s10533-007-9102-6>
- Ripple WJ, Wolf C, Newsome TM, et al (2017) World scientists' warning to humanity: A second notice. *BioScience* 67:1026–1028. <https://doi.org/10.1093/biosci/bix125>
- Robarts RD, Zohary T (1987) Temperature effects on photosynthetic capacity, respiration, and growth rates of bloom-forming cyanobacteria. *New Zealand Journal of Marine and Freshwater Research* 21:391–399. <https://doi.org/10.1080/00288330.1987.9516235>
- Rong N, Shan B (2016) Total, chemical, and biological oxygen consumption of the sediments in the Ziya River watershed, China. *Environmental Science and Pollution Research* 23:13438–13447. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6541-4>
- Rosso L, Lobry JR, Bajard S, Flandrois JP (1995) Convenient Model To Describe the Combined Effects of Temperature and pH on Microbial Growth. *Applied and Environmental Microbiology* 61:610–616
- Roth PJ, Lehndorff E, Brodowski S, et al (2012) Differentiation of charcoal, soot and diagenetic carbon in soil: Method comparison and perspectives. *Organic Geochemistry* 46:66–75.
<https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2012.01.012>
- Roudault J-P, Gaspard M, Boyer G (2011) Guide des produits organiques utilisables en Languedoc-Roussillon - Tome 1. Lattes
- Rouwane A, Grybos M, Bourven I, et al (2017) Waterlogging and soil reduction affect the amount and apparent molecular weight distribution of dissolved organic matter in wetland soil: a laboratory study. *Soil Research* 56:28–38. <https://doi.org/10.1071/SR16308>
- Rovira P, Jorba M, Romanyà J (2010) Active and passive organic matter fractions in Mediterranean forest soils. *Biology and Fertility of Soils* 46:355–369.
<https://doi.org/10.1007/s00374-009-0437-0>

- Rovira P, Kurz-Besson C, Coûteaux M-M, Ramón Vallejo V (2008) Changes in litter properties during decomposition: A study by differential thermogravimetry and scanning calorimetry. *Soil Biology and Biochemistry* 40:172–185.
<https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2007.07.021>
- Rowell DM, Prescott CE, Preston CM (2001) Decomposition and nitrogen mineralization from biosolids and other organic materials: Relationship with initial chemistry. *Journal of Environmental Quality* 30:1401–1410. <https://doi.org/10.2134/jeq2001.3041401x>
- Saenger A (2013) Caractérisation et stabilité de la matière organique du sol en contexte montagnard calcaire : proposition d'indicateurs pour le suivi de la qualité des sols à l'échelle du paysage. Thèse de doctorat, Université de Grenoble
- Saladin G, Magné C, Clément C (2003) Stress reactions in *Vitis vinifera* L. following soil application of the herbicide flumioxazin. *Chemosphere* 53:199–206.
[https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00515-0](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00515-0)
- Salducci X (2007) Qualité des matières organiques des sols : une nouvelle génération d'analyses de routine. Blois
- Samara M (2007) Valorisation des sédiments fluviaux pollués après inertage dans la brique cuite. These de doctorat, Ecole Centrale de Lille
- Sarkar B, Singh M, Mandal S, et al (2018) Clay minerals organic matter interactions in relation to carbon stabilization in soils. In: Garcia C, Nannipieri P, Hernandez T (eds) *The Future of Soil Carbon*. Academic Press, pp 71–86
- Sawlowicz Z (1993) Pyrite framboids and their development: A new conceptual mechanism. *Geologische Rundschau* 82:148–156. <https://doi.org/10.1007/BF00563277>
- Schaffner LC, Diaz RJ, Olsen CR, Larsen IL (1987) Faunal characteristics and sediment accumulation processes in the James River estuary, Virginia. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 25:211–226. [https://doi.org/10.1016/0272-7714\(87\)90123-5](https://doi.org/10.1016/0272-7714(87)90123-5)
- Scheffer F, Ulrich B (1960) Humus und Humusdungung. *Soil Science* 89:239
- Schellekens J, Buurman P, Pontevedra-Pombal X (2009) Selecting parameters for the environmental interpretation of peat molecular chemistry – A pyrolysis-GC/MS study. *Organic Geochemistry* 40:678–691. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2009.03.006>
- Schjønning P, Thomsen IK, Møberg JP, et al (1999) Turnover of organic matter in differently textured soils: I. Physical characteristics of structurally disturbed and intact soils. *Geoderma* 89:177–198. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(98\)00083-4](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(98)00083-4)
- Schleiss AJ, Franca MJ, Juez C, Cesare GD (2016) Reservoir sedimentation. *Journal of Hydraulic Research* 54:595–614. <https://doi.org/10.1080/00221686.2016.1225320>
- Schmidt MWI, Knicker H, Kögel-Knabner I (2000) Organic matter accumulating in Aeh and Bh horizons of a Podzol — chemical characterization in primary organo-mineral associations. *Organic Geochemistry* 31:727–734.
[https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(00\)00045-0](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(00)00045-0)

- Schmidt MWI, Noack AG (2000) Black carbon in soils and sediments: Analysis, distribution, implications, and current challenges. *Global Biogeochemical Cycles* 14:777–793. <https://doi.org/10.1029/1999GB001208>
- Schmidt MWI, Skjemstad JO, Czimczik CI, et al (2001) Comparative analysis of black carbon in soils. *Global Biogeochemical Cycles* 15:163–167. <https://doi.org/10.1029/2000GB001284>
- Schmidt MWI, Torn MS, Abiven S, et al (2011) Persistence of soil organic matter as an ecosystem property. *Nature* 478:49–56. <https://doi.org/10.1038/nature10386>
- Schmitt Manfred, Faber Eckhard, Botz Reiner, Stoffers Peter (1991) Extraction of methane from seawater using ultrasonic vacuum degassing. *Analytical Chemistry* 63:529–532. <https://doi.org/10.1021/ac00005a029>
- Schnitzer M (2015) Organic Matter Characterization. In: *Methods of Soil Analysis*. John Wiley & Sons, Ltd, pp 581–594
- Schnitzer M (1991) Soil organic matter - The next 75 years. *Soil Science* 151:41–58
- Schnitzer M, Kodama H (1992) Interactions between organic and inorganic components in particle-size fractions separated from four soils. *Soil Science Society of America Journal* 56:1099–1105. <https://doi.org/10.2136/sssaj1992.03615995005600040015x>
- Schnitzer M, Skinner SIM (1967) Organo-metallic interactions in soils: 7. Stability constants of Pb^{++} , Ni^{++} , Mn^{++} , Co^{++} , Ca^{++} , and Mg^{++} fulvic acid complexes. *Soil Science* 103:247–252
- Schnürer J, Rosswall T (1982) Fluorescein diacetate hydrolysis as a measure of total microbial activity in soil and litter. *Applied and Environmental Microbiology* 43:1256–1261
- Schulten H-R, Schnitzer M (1998) The chemistry of soil organic nitrogen: A review. *Biology and Fertility of Soils* 26:1–15. <https://doi.org/10.1007/s003740050335>
- Schulz HD, Zabel M (eds) (2006) *Marine Geochemistry*, 2nd edn. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg
- Schwenke G (2004) Soil organic matter, biological activity, and productivity: myths and realities. In: *Soil biology in agriculture*, Rebecca Lines-Kelly. NSW Department of Primary Industries, pp 25–32
- Seiki T, Izawa H, Date E, Sunahara H (1994) Sediment oxygen demand in Hiroshima Bay. *Water Research* 28:385–393. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(94\)90276-3](https://doi.org/10.1016/0043-1354(94)90276-3)
- Servais P, Anzil A, Ventresque C (1989) Simple Method for Determination of Biodegradable Dissolved Organic Carbon in Water. *Applied and Environmental Microbiology* 55:2732–2734
- Shao K, Gao G, Wang Y, et al (2013a) Vertical diversity of sediment bacterial communities in two different trophic states of the eutrophic Lake Taihu, China. *Journal of Environmental Sciences* 25:1186–1194. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(12\)60122-3](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(12)60122-3)

- Shao L, Wang T, Li T, et al (2013b) Comparison of sludge digestion under aerobic and anaerobic conditions with a focus on the degradation of proteins at mesophilic temperature. *Bioresource Technology* 140:131–137.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.04.081>
- Siddique I, Gutjahr C, Seneviratne G, et al (2007) Changes in soil chemistry associated with the establishment of forest gardens on eroded, acidified grassland soils in Sri Lanka. *Biology and Fertility of Soils* 44:163–170. <https://doi.org/10.1007/s00374-007-0190-1>
- Sikora A, Detman A, Chojnacka A, Błaszczuk MK (2017) Anaerobic Digestion: I. A Common Process Ensuring Energy Flow and the Circulation of Matter in Ecosystems. II. A Tool for the Production of Gaseous Biofuels. *Fermentation Processes*.
<https://doi.org/10.5772/64645>
- Six J, Conant RT, Paul EA, Paustian K (2002) Stabilization mechanisms of soil organic matter: Implications for C-saturation of soils. *Plant and Soil* 241:155–176
- Six J, Elliott ET, Paustian K (2000) Soil Structure and Soil Organic Matter II. A Normalized Stability Index and the Effect of Mineralogy. *Soil Science Society of America Journal* 64:1042–1049. <https://doi.org/10.2136/sssaj2000.6431042x>
- Skrypnik O, Andreieva O (2015) The Dnieper river cascade of reservoirs as a main reason of biodiversity loss. 6
- Sobek S, Tranvik LJ, Cole JJ (2005) Temperature independence of carbon dioxide supersaturation in global lakes. *Global Biogeochem Cycles* 19:.
<https://doi.org/10.1029/2004GB002264>
- Sollins P, Homann P, Caldwell BA (1996) Stabilization and destabilization of soil organic matter: mechanisms and controls. *Geoderma* 74:65–105.
[https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(96\)00036-5](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(96)00036-5)
- Sollins P, Swanston C, Kramer M (2007) Stabilization and destabilization of soil organic matter: a new focus. *Biogeochemistry* 85:1–7.
<https://doi.org/10.1007/s10533-007-9099-x>
- Søndergaard M, Jensen JP, Jeppesen E (2003) Role of sediment and internal loading of phosphorus in shallow lakes. *Hydrobiologia* 506:135–145.
<https://doi.org/10.1023/B:HYDR.0000008611.12704.dd>
- Søndergaard M, Kristensen P, Jeppesen E (1992) Phosphorus release from resuspended sediment in the shallow and wind-exposed Lake Arresø, Denmark. *Hydrobiologia* 228:91–99. <https://doi.org/10.1007/BF00006480>
- Song H, Li Z, Du B, et al (2012) Bacterial communities in sediments of the shallow Lake Dongping in China. *Journal of Applied Microbiology* 112:79–89.
<https://doi.org/10.1111/j.1365-2672.2011.05187.x>
- Sowden FJ, Chen Y, Schnitzer M (1977) The nitrogen distribution in soils formed under widely differing climatic conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 41:1524–1526.
[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(77\)90257-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(77)90257-5)

- Sparrow SD, Cochran VL (1988) Carbon and nitrogen mineralization in subarctic agricultural and forest soils. *Biology and Fertility of Soils* 6:33–38. <https://doi.org/10.1007/BF00257917>
- Specziár A, Vörös L (2001) Long-term dynamics of Lake Balaton's chironomid fauna and its dependence on the phytoplankton production. *Archiv für Hydrobiologie* 152:119–142
- Spring S, Schulze R, Overmann J, Schleifer K-H (2000) Identification and characterization of ecologically significant prokaryotes in the sediment of freshwater lakes: molecular and cultivation studies. *FEMS Microbiology Reviews* 24:573–590. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6976.2000.tb00559.x>
- Springsteen G, Wang B (2002) A detailed examination of boronic acid–diol complexation. *Tetrahedron* 58:5291–5300. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(02\)00489-1](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(02)00489-1)
- St. Louis VL, Kelly CA, Duchemin É, et al (2000) Reservoir surfaces as sources of greenhouse gases to the atmosphere: A global estimate. *BioScience* 50:766–775. [https://doi.org/10.1641/0006-3568\(2000\)050\[0766:RSASOG\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1641/0006-3568(2000)050[0766:RSASOG]2.0.CO;2)
- Steelink C (1985) Implications of elemental characteristics of humic substances. *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water*
- Stevenson FJ (1982) Organic forms of soil nitrogen. In: *Nitrogen in Agricultural Soils*. John Wiley & Sons, Ltd, pp 67–122
- Stevenson FJ (1994) *Humus chemistry: Genesis, composition, reactions*. John Wiley & Sons
- Stevenson FJ, Goh KM (1971) Infrared spectra of humic acids and related substances. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 35:471–483. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(71\)90044-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(71)90044-5)
- Stratful I, Scrimshaw MD, Lester JN (2001) Conditions influencing the precipitation of magnesium ammonium phosphate. *Water Research* 35:4191–4199. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00143-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00143-9)
- Strayer D, Lowell D (1985) The benthic micrometazoans of Mirror Lake, New Hampshire. *Arch Hydrobiol Suppl* 72:
- Stroemgren M, Brunberg A-K (2006) Elemental composition of a deep sediment core from Lake Stocksjoen in the Forsmark area. Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co.
- Sugimoto A, Dan J, Kumai T, Murase J (2003) Adsorption as a methane storage process in natural lake sediment. *Geophysical Research Letters* 30. <https://doi.org/10.1029/2003GL018162>
- Sutton R, Sposito G (2005) Molecular structure in soil humic substances: The new view. *Environmental Science & Technology* 39:9009–9015. <https://doi.org/10.1021/es050778q>
- Svensson J, Leonardson L (1996) Effects of bioturbation by tube-dwelling chironomid larvae on oxygen uptake and denitrification in eutrophic lake sediments. *Freshwater Biology* 35:289–300. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2427.1996.00500.x>
- Tahiri A, Destain J, Druart P, Thonart P (2014) Propriétés physico-chimiques et biologiques des substances humiques en relation avec le développement végétal. *Biotechnologie, Agronomie, Société et Environnement* 18:

- Takeda A, Kimura K, Yamasaki S (2004) Analysis of 57 elements in Japanese soils, with special reference to soil group and agricultural use. *Geoderma* 119:291–307. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2003.08.006>
- Tamaki H, Sekiguchi Y, Hanada S, et al (2005) Comparative analysis of bacterial diversity in freshwater sediment of a shallow eutrophic lake by molecular and improved cultivation-based techniques. *Applied and Environmental Microbiology* 71:2162–2169. <https://doi.org/10.1128/AEM.71.4.2162-2169.2005>
- Tang KW, McGinnis DF, Ionescu D, Grossart H-P (2016) Methane production in oxic lake waters potentially increases aquatic methane flux to air. *Environmental Science & Technology Letters* 3:227–233. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.6b00150>
- Tang P, Zhu Q, Wu Z, Ma D (2014) Methane activation: the past and future. *Energy & Environmental Science* 7:2580–2591. <https://doi.org/10.1039/C4EE00604F>
- Theng BKG (2012) *Formation and Properties of Clay-Polymer Complexes*, 2nd edn. Elsevier
- Thery F (2019) *Eligibilité des sédiments gérés à terre aux voies de valorisation matière : une stratégie*
- Thomsen U, Thamdrup B, Stahl DA, Canfield DE (2004) Pathways of organic carbon oxidation in a deep lacustrine sediment, Lake Michigan. *Limnology and Oceanography* 49:2046–2057. <https://doi.org/10.4319/lo.2004.49.6.2046>
- Tigrek S, Aras T (2011) *Reservoir Sediment Management*, 0 edn. CRC Press
- Tipping E, Somerville CJ, Luster J (2016) The C:N:P:S stoichiometry of soil organic matter. *Biogeochemistry* 130:117–131. <https://doi.org/10.1007/s10533-016-0247-z>
- Tisdall JM, Oades JM (1982) Organic matter and water-stable aggregates in soils. *Journal of Soil Science* 33:141–163. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1982.tb01755.x>
- Tissot BP, Welte DH (1984) *Petroleum formation and occurrence*, 2nd edn. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg
- Tockner K, Pennetzdorfer D, Reiner N, et al (1999) Hydrological connectivity, and the exchange of organic matter and nutrients in a dynamic river–floodplain system (Danube, Austria). *Freshwater Biology* 41:521–535. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2427.1999.00399.x>
- Torres IC, Inglett KS, Reddy KR (2011) Heterotrophic microbial activity in lake sediments: effects of organic electron donors. *Biogeochemistry* 104:165–181. <https://doi.org/10.1007/s10533-010-9494-6>
- Touratier F, Field JG, Moloney CL (2001) A stoichiometric model relating growth substrate quality (C:N:P ratios) to N:P ratios in the products of heterotrophic release and excretion. *Ecological Modelling* 139:265–291. [https://doi.org/10.1016/S0304-3800\(01\)00237-X](https://doi.org/10.1016/S0304-3800(01)00237-X)
- Tran NT (2009) *Valorisation de sédiments marins et fluviaux en technique routière*. These de doctorat, Artois
- Trompowsky PM, Benites V de M, Madari BE, et al (2005) Characterization of humic like substances obtained by chemical oxidation of eucalyptus charcoal. *Organic Geochemistry* 36:1480–1489. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2005.08.001>

- Truax DD, Shindala A, Sartain H (1995) Comparison of two sediment oxygen demand measurement techniques. *Journal of Environmental Engineering* 121:619–624. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(1995\)121:9\(619\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(1995)121:9(619))
- Trumbore S, Barbosa de Camargo P (2009) Soil carbon dynamics. Washington DC American Geophysical Union Geophysical Monograph Series 186:451–462. <https://doi.org/10.1029/2008GM000741>
- Trumbore SE, Schiff SL, Aravena R, Elgood R (1992) Sources and transformation of dissolved organic carbon in the harp lake forested catchment: The role of soils. *Radiocarbon* 34:626–635. <https://doi.org/10.1017/S0033822200063918>
- Tuomela M, Oivanen P, Hatakka A (2002) Degradation of synthetic ¹⁴C-lignin by various white-rot fungi in soil. *Soil Biology and Biochemistry* 34:1613–1620. [https://doi.org/10.1016/S0038-0717\(02\)00145-1](https://doi.org/10.1016/S0038-0717(02)00145-1)
- Van Kessel JS, Reeves JB, Meisinger JJ (2000) Nitrogen and carbon mineralization of potential manure components. *Journal of Environmental Quality* 29:1669–1677. <https://doi.org/10.2134/jeq2000.00472425002900050039x>
- Verneaux V, Verneaux J, Guyard A (1993) Classification biologique des lacs jurassiens à l'aide d'une nouvelle méthode d'analyse des peuplements benthiques II. Nature de la faune. *Annales de Limnologie - International Journal of Limnology* 29:383–393. <https://doi.org/10.1051/limn/1993030>
- Vignaga E (2012) The effect of biofilm colonization on the stability of non-cohesive sediments. Thèse de doctorat, University of Glasgow
- Volkman JK (1986) A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. *Organic Geochemistry* 9:83–99. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(86\)90089-6](https://doi.org/10.1016/0146-6380(86)90089-6)
- von Lütow M, Kögel-Knabner I, Ekschmitt K, et al (2007) SOM fractionation methods: Relevance to functional pools and to stabilization mechanisms. *Soil Biology and Biochemistry* 39:2183–2207. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2007.03.007>
- von Wachenfeldt E, Tranvik LJ (2008) Sedimentation in boreal lakes: The role of flocculation of allochthonous dissolved organic matter in the water column. *Ecosystems* 11:803–814. <https://doi.org/10.1007/s10021-008-9162-z>
- Vörösmarty CJ, Meybeck M, Fekete B, et al (2003) Anthropogenic sediment retention: major global impact from registered river impoundments. *Global and Planetary Change* 39:169–190. [https://doi.org/10.1016/S0921-8181\(03\)00023-7](https://doi.org/10.1016/S0921-8181(03)00023-7)
- Wada S-I (1997) A rapid and sensitive method for on-site estimation of small amount of carbonate in soils. *Soil Science and Plant Nutrition* 43:45–50. <https://doi.org/10.1080/00380768.1997.10414713>
- Wagener V, Faltz A-S, Killian MS, et al (2015) Protein interactions with corroding metal surfaces: comparison of Mg and Fe. *Faraday Discuss* 180:347–360. <https://doi.org/10.1039/C4FD00253A>
- Waksman SA, Reuszer HW (1932) On the origin of the uronic acids in the humus of soil, peat and composts. *Soil Sci* 33:135

- Walter KM, Zimov SA, Chanton JP, et al (2006) Methane bubbling from Siberian thaw lakes as a positive feedback to climate warming. *Nature* 443:71–75. <https://doi.org/10.1038/nature05040>
- Wang Q, Yang X, Anderson NJ, Dong X (2016) Direct versus indirect climate controls on Holocene diatom assemblages in a sub-tropical deep, alpine lake (Lugu Hu, Yunnan, SW China). *Quaternary Research* 86:1–12. <https://doi.org/10.1016/j.yqres.2016.03.003>
- Wang W (1980) Fractionation of sediment oxygen demand. *Water Research* 14:603–612. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(80\)90118-9](https://doi.org/10.1016/0043-1354(80)90118-9)
- Wang WW, Jiang X, Zheng BH, et al (2018) Composition, mineralization potential and release risk of nitrogen in the sediments of Keluke lake, a Tibetan plateau freshwater lake in China. *Royal Society Open Science* 5:. <https://doi.org/10.1098/rsos.180612>
- Wang X-C, Lee C (1993) Adsorption and desorption of aliphatic amines, amino acids and acetate by clay minerals and marine sediments. *Marine Chemistry* 44:1–23. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(93\)90002-6](https://doi.org/10.1016/0304-4203(93)90002-6)
- Wang Y, Yang L, Kong L, et al (2015) Spatial distribution, ecological risk assessment and source identification for heavy metals in surface sediments from Dongping Lake, Shandong, East China. *CATENA* 125:200–205. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2014.10.023>
- Wang Z, Hu C (2009) Strategies for managing reservoir sedimentation. *International Journal of Sediment Research* 24:369–384. [https://doi.org/10.1016/S1001-6279\(10\)60011-X](https://doi.org/10.1016/S1001-6279(10)60011-X)
- Ward JV, Malard F, Tockner K (2002) Landscape ecology: a framework for integrating pattern and process in river corridors. *Landscape Ecology* 17:35–45. <https://doi.org/10.1023/A:1015277626224>
- Wardle DA (1992) A comparative assessment of factors which influence microbial biomass carbon and nitrogen levels in soil. *Biological Reviews* 67:321–358. <https://doi.org/10.1111/j.1469-185X.1992.tb00728.x>
- Wassmann R, Neue HU, Bueno C, et al (1998) Methane production capacities of different rice soils derived from inherent and exogenous substrates. *Plant Soil* 203:227–237. <https://doi.org/10.1023/A:1004357411814>
- Wasswa J, Mladenov N, Pearce W (2019) Assessing the potential of fluorescence spectroscopy to monitor contaminants in source waters and water reuse systems. *Environmental Science: Water Research & Technology* 5:370–382. <https://doi.org/10.1039/C8EW00472B>
- Wengel M, Kothe E, Schmidt CM, et al (2006) Degradation of organic matter from black shales and charcoal by the wood-rotting fungus *Schizophyllum commune* and release of DOC and heavy metals in the aqueous phase. *Science of The Total Environment* 367:383–393. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.12.012>
- Wershaw R (1993) Model for humus in soils and sediments. *Environmental Science & Technology* 27:814–816. <https://doi.org/10.1021/es00042a603>
- Wershaw R Evaluation of conceptual models of natural organic matter (humus) from a consideration of the chemical and biochemical processes of humification. USGS

- West WE, Creamer KP, Jones SE (2016) Productivity and depth regulate lake contributions to atmospheric methane: Lake productivity fuels methane emissions. *Limnology and Oceanography* 61:S51–S61. <https://doi.org/10.1002/lno.10247>
- Wetzel RG (2001) *Limnology: Lake and River Ecosystems*. Gulf Professional Publishing
- Whitehead M (2012) The role of benthic nitrogen fixation as a source of new nitrogen to the new river estuary, NC. Dissertations, Theses, and Masters Projects. <https://dx.doi.org/doi:10.25773/v5-76b6-w361>
- Wiedemeier TH, Rifai HS, Newell CJ, Wilson JT (1999) *Natural attenuation of fuels and chlorinated solvents in the subsurface*. John Wiley & Sons
- Wilkinson BH, McElroy BJ (2007) The impact of humans on continental erosion and sedimentation. *GSA Bulletin* 119:140–156. <https://doi.org/10.1130/B25899.1>
- Willey J, Sherwood L, Woolverton CJ (2016) *Microbiology*, 10th Edition. McGraw-Hill Education, New York, NY
- Williams GP, Wolman MG, Survey (U.S.) G (1984) *Downstream effects of dams on alluvial rivers*. U.S. Government Printing Office
- Winkler M (2012) Rapport d’application : Analyse de laboratoire & analyse en continu.
- World Commission on Dams (ed) (2000) *Dams and development: a new framework for decision-making*. Earthscan, London
- Wu D, Hua Z (2014) The effect of vegetation on sediment resuspension and phosphorus release under hydrodynamic disturbance in shallow lakes. *Ecological Engineering* 69:55–62. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2014.03.059>
- Wüest A, Jarc L, Bürgmann H, et al (2012) Methane formation and future extraction in lake Kivu. In: Descy J-P, Darchambeau F, Schmid M (eds) *Lake Kivu: Limnology and biogeochemistry of a tropical great lake*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp 165–180
- Yanai J, Okada T, Yamada H (2012) Elemental composition of agricultural soils in Japan in relation to soil type, land use and region. *Soil Science and Plant Nutrition* 58:1–10. <https://doi.org/10.1080/00380768.2012.658349>
- Yazdi J, Moridi A. . (2017) Interactive reservoir: Watershed modeling framework for integrated water quality management. *Water Resources Management* 31:2105–2125. <https://doi.org/10.1007/s11269-017-1627-4>
- Žáková Z, Beránková D, Kocková E, Kríž P (1993) Influence of Diffuse Pollution on the Eutrophication and Water Quality of Reservoirs in the Morava River Basin. *Water Science and Technology* 28:79–90. <https://doi.org/10.2166/wst.1993.0406>
- Zang X, van Heemst JDH, Dria KJ, Hatcher PG (2000) Encapsulation of protein in humic acid from a histosol as an explanation for the occurrence of organic nitrogen in soil and sediment. *Organic Geochemistry* 31:679–695. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(00\)00040-1](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(00)00040-1)
- Zarfl C, Lumsdon AE, Berlekamp J, et al (2014) A global boom in hydropower dam construction. *Aquatic Sciences* 77:161–170. <https://doi.org/10.1007/s00027-014-0377-0>

- Zeng J, Zhao D-Y, Liu P, et al (2014) Effects of benthic macrofauna bioturbation on the bacterial community composition in lake sediments. *Canadian Journal of Microbiology* 60:517–524. <https://doi.org/10.1139/cjm-2014-0132>
- Zepp RG, Sheldon WM, Moran MA (2004) Dissolved organic fluorophores in southeastern US coastal waters: correction method for eliminating Rayleigh and Raman scattering peaks in excitation–emission matrices. *Marine Chemistry* 89:15–36. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2004.02.006>
- Zhou JL, Rowland S, Fauzi R, et al (1994) The formation of humic coatings on mineral particles under simulated estuarine conditions—A mechanistic study. *Water Research* 28:571–579. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(94\)90008-6](https://doi.org/10.1016/0043-1354(94)90008-6)
- Zimmerman AR, Gao B, Ahn M-Y (2011) Positive and negative carbon mineralization priming effects among a variety of biochar-amended soils. *Soil Biology and Biochemistry* 43:1169–1179. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2011.02.005>
- Ziolkowski LA, Chamberlin AR, Greaves J, Druffel ERM (2011) Quantification of black carbon in marine systems using the benzene polycarboxylic acid method: a mechanistic and yield study. *Limnology and Oceanography: Methods* 9:140–140. <https://doi.org/10.4319/lom.2011.9.140>
- Zocatelli R, Lavrieux M, Disnar J-R, et al (2012) Free fatty acids in Lake Aydat catchment soils (French Massif Central): sources, distributions and potential use as sediment biomarkers. *Journal of Soils and Sediments* 12:734–748. <https://doi.org/10.1007/s11368-012-0505-1>
- International Energy Agency. In: Hydropower. <https://www.iea.org/reports/hydropower>

Annexes

Annexes

| | |
|---|-----|
| Annexe 1. Quantités des différentes familles de carbone extrait | 220 |
| Annexe 2. Quantités des différentes familles d'azote extrait | 221 |
| Annexe 3. Composition minéralogique des sédiments | 222 |

Annexe 1. Quantités des différentes familles de carbone extrait

Table 29: Quantity of phenol, carbohydrate, protein and amino acid extracted during the various phases for the four samples; and comparison of COM rate from colorimetric assay and COT meter analysis. The results, expressed as $\text{mg}_{\text{eqC}}/10\text{g}_{\text{sediment}}$, are calculated by converting experimental results (based on gallic acid, glucose, Bovine Serum Albumin and alanine equivalent respectively for phenol, carbohydrate, protein and amino acid) to carbon equivalent based on the molecular formula of standards.

| Phase | C-amino acid (mg_{eqC}) | | | |
|-------|---|---------------|---------------|---------------|
| | CPL | CSG | SP | VF |
| A | 0.9 ± 0 | 0.2 ± 0.1 | 0.2 ± 0 | 0 ± 0 |
| B | 0.5 ± 0 | 0 ± 0 | 0.6 ± 0 | 0 ± 0 |
| C | 0 ± 0.1 | 0 ± 0 | 0 ± 0 | 0 ± 0 |
| D | 1.5 ± 0.2 | 3.6 ± 0.2 | 2.6 ± 0.1 | 1 ± 0 |
| E | 0.3 ± 0 | 0.5 ± 0 | 0 ± 0 | 0.3 ± 0.1 |
| F | 0.1 ± 0 | 0.5 ± 0.1 | 0 ± 0 | 0.3 ± 0.1 |
| total | 3.4 ± 0.5 | 4.8 ± 0.3 | 3.4 ± 0.2 | 1.7 ± 0.2 |

| Phase | C-carbohydrate (mg_{eqC}) | | | |
|-------|---|----------------|----------------|----------------|
| | CPL | CSG | SP | VF |
| A | 0.9 ± 0.5 | 0.8 ± 0.2 | 0.9 ± 0.2 | 0.3 ± 0.2 |
| B | 48.1 ± 4.8 | 23.4 ± 4.2 | 49 ± 7 | 10.3 ± 1.2 |
| C | 18.2 ± 2 | 17.8 ± 2.4 | 17.2 ± 0.5 | 5 ± 0.4 |
| D | 23.6 ± 0.6 | 17.4 ± 1 | 13.6 ± 0.7 | 7.7 ± 0.6 |
| E | 9.6 ± 2.2 | 6.9 ± 0.8 | 10.7 ± 0.7 | 2.5 ± 0.5 |
| F | 8.2 ± 2.1 | 6.4 ± 0.7 | 5.9 ± 0.2 | 2.5 ± 0.4 |
| total | 108.7 ± 12.2 | 72.6 ± 9.2 | 97.3 ± 9.4 | 28.3 ± 3.2 |

| Phase | C-protein (mg_{eqC}) | | | |
|-------|--|------------------|------------------|-----------------|
| | CPL | CSG | SP | VF |
| A | 1.5 ± 2.1 | 0 ± 1.2 | 0.7 ± 1.3 | 0 ± 0.3 |
| B | 35.1 ± 4 | 27.5 ± 1.7 | 70.8 ± 3.7 | 17.2 ± 7.5 |
| C | 37 ± 1.6 | 28.9 ± 4.5 | 31.1 ± 1.8 | 10 ± 3.3 |
| D | 27.9 ± 3.4 | 42.1 ± 3.1 | 34.6 ± 0.7 | 16 ± 5.8 |
| E | 12.1 ± 5.5 | 15.9 ± 3.9 | 16 ± 2.4 | 6.8 ± 2.3 |
| F | 12 ± 6.7 | 12.9 ± 4.9 | 13 ± 1.3 | 5.5 ± 5.5 |
| total | 125.6 ± 23.3 | 127.3 ± 19.3 | 166.1 ± 11.3 | 55.4 ± 24.8 |

| Phase | C-gallic acid (mg_{eqC}) | | | |
|-------|--|------------------|------------------|----------------|
| | CPL | CSG | SP | VF |
| A | 5.5 ± 0.4 | 3.6 ± 0.2 | 11.4 ± 0.9 | 4.7 ± 0.4 |
| B | 141.3 ± 4.5 | 104.2 ± 7.3 | 172.6 ± 2.8 | 36.7 ± 5.5 |
| C | 64.6 ± 5.1 | 90.7 ± 4 | 68.8 ± 1.3 | 24.1 ± 1.7 |
| D | 88.9 ± 6.5 | 72.4 ± 1.7 | 46.9 ± 0.6 | 26.9 ± 1.9 |
| E | 29.9 ± 6.7 | 17.8 ± 1.8 | 20.6 ± 3.2 | 8.3 ± 1.9 |
| F | 25.7 ± 5 | 17.1 ± 1.2 | 9.1 ± 1.3 | 6.3 ± 1.2 |
| total | 355.8 ± 28.2 | 305.8 ± 16.2 | 329.3 ± 10.1 | 107 ± 12.6 |

| Total C chemically extracted | Comparison of C_{OM} rate from colorimetric assays and COTmeter analysis | | | |
|--|---|------------------|-----------------|------------------|
| | CPL | CSG | SP | VF |
| C measured by colorimetric assays (mg_{eqC}) | 593.4 ± 64.1 | 510.4 ± 45.1 | 596.1 ± 31 | 192.3 ± 40.9 |
| C measured using COTmeter (mgC) | 511.8 ± 6 | 443.4 ± 26.4 | 656.9 ± 5.6 | 192.6 ± 10.8 |

Annexe 2. Quantités des différentes familles d'azote extrait

Table 30: Quantity of protein, amino acid, ammonium, and nitrogen oxide extracted during the various phases for the four samples; and comparison of nitrogen rate from colorimetric assay and NT meter analysis. The results, expressed as $\text{mg}_{\text{eqN}}/10\text{g}_{\text{sediment}}$, are calculated by converting experimental results (based on Bovine Serum Albumin, alanine, ammoniac and nitrate equivalent respectively for protein, amino acid, ammonium and nitrogen oxide) to nitrogen equivalent based on the molecular formula of standards.

| Phase | N-oxide nitrogen (mg_{eqN}) | | | |
|-------|---|-------------|---------------|-------------|
| | CPL | CSG | SP | VF |
| A | 0 ± 0 | 0 ± 0 | 0.2 ± 0.1 | 0 ± 0 |
| B | 0 ± 0 | 0 ± 0 | 0.3 ± 0.1 | 0.1 ± 0 |
| C | 0 ± 0 | 0 ± 0 | 0 ± 0 | 0 ± 0 |
| D | 0 ± 0 | 0 ± 0 | 0.3 ± 0.1 | 0 ± 0 |
| E | 0 ± 0 | 0 ± 0 | 0 ± 0 | 0 ± 0 |
| F | 0 ± 0 | 0.1 ± 0 | 0.4 ± 0.1 | 0.1 ± 0 |
| total | 0.1 ± 0.1 | 0.1 ± 0 | 1.1 ± 0.4 | 0.3 ± 0 |

| Phase | N-ammonium (mg_{eqN}) | | | |
|-------|---|---------------|----------------|---------------|
| | CPL | CSG | SP | VF |
| A | 2.8 ± 0 | 2.6 ± 0 | 2.6 ± 0.1 | 0.3 ± 0 |
| B | 1.2 ± 0 | 0.9 ± 0 | 0.4 ± 0.2 | 0.2 ± 0.2 |
| C | 1.2 ± 0.3 | 2.9 ± 0.2 | 5.3 ± 0.3 | 0.6 ± 0.1 |
| D | 0 ± 0.5 | 0.5 ± 0.1 | 0 ± 0.1 | 0 ± 0 |
| E | 0.2 ± 0.1 | 0.3 ± 0.6 | 4 ± 0.2 | 0 ± 0 |
| F | 0 ± 0.1 | 0.1 ± 0.4 | 0 ± 0.3 | 0 ± 0 |
| total | 5.4 ± 0.9 | 7.2 ± 1.3 | 12.3 ± 1.1 | 1.1 ± 0.4 |

| Phase | N-amino acid (mg_{eqN}) | | | |
|-------|---|----------------|---------------|---------------|
| | CPL | CSG | SP | VF |
| A | 2.4 ± 0.1 | 0.6 ± 0.1 | 0.6 ± 0.1 | 0.1 ± 0 |
| B | 1.3 ± 0.1 | 0 ± 0 | 1.5 ± 0.1 | 0 ± 0 |
| C | 0.1 ± 0.3 | 0 ± 0 | 0 ± 0 | 0 ± 0 |
| D | 3.9 ± 0.4 | 9.2 ± 0.4 | 6.7 ± 0.2 | 2.6 ± 0.1 |
| E | 0.7 ± 0.1 | 1.2 ± 0.2 | 0 ± 0 | 0.8 ± 0.3 |
| F | 0.3 ± 0.1 | 1.3 ± 0.2 | 0 ± 0 | 0.8 ± 0.1 |
| total | 8.7 ± 1.2 | 12.3 ± 0.9 | 8.8 ± 0.4 | 4.3 ± 0.6 |

| Phase | N-protein (mg_{eqN}) | | | |
|-------|--|----------------|----------------|---------------|
| | CPL | CSG | SP | VF |
| A | 0.2 ± 0.3 | 0 ± 0.2 | 0.1 ± 0.2 | 0 ± 0 |
| B | 4.6 ± 0.5 | 3.6 ± 0.2 | 9.3 ± 0.5 | 2.3 ± 1 |
| C | 4.8 ± 0.2 | 3.8 ± 0.6 | 4.1 ± 0.2 | 1.3 ± 0.4 |
| D | 3.7 ± 0.4 | 5.5 ± 0.4 | 4.5 ± 0.1 | 2.1 ± 0.8 |
| E | 1.6 ± 0.7 | 2.1 ± 0.5 | 2.1 ± 0.3 | 0.9 ± 0.3 |
| F | 1.6 ± 0.9 | 1.7 ± 0.6 | 1.7 ± 0.2 | 0.7 ± 0.7 |
| total | 16.5 ± 3 | 16.7 ± 2.5 | 21.8 ± 1.5 | 7.3 ± 3.2 |

| Total N chemically extracted | Comparison of N rate from colorimetric assays and NTmeter analysis | | | |
|--|--|----------------|----------------|----------------|
| | CPL | CSG | SP | VF |
| N measured by colorimetric assays (mg_{eqN}) | 30.6 ± 5.2 | 36.4 ± 4.7 | 43.9 ± 3.5 | 12.9 ± 4.2 |
| N measured using NTmeter (mgN) | 34 ± 3.2 | 36 ± 5 | 53.9 ± 4.3 | 15.4 ± 4.3 |

Annexe 3. Composition minéralogique des sédiments

Table 31: Mineralogical composition of the initial sediment and residual chemical extraction sediment.

| | CPL | CSG | SP | VF |
|-------------------------------------|------|------|------|------|
| <i>Initial sediment mineralogy</i> | | | | |
| Quartz | **** | **** | **** | **** |
| Feldspar | * | **** | *(*) | ** |
| Mica | * | ** | * | *** |
| Kaolinite | * | ** | (*) | *** |
| Hematite | (*) | (*) | (*) | (*) |
| Chlorite | (*) | ** | | ** |
| Amorphous | (*) | * | * | * |
| Smectite | (*) | * | | |
| <i>Residual sediment mineralogy</i> | | | | |
| Quartz | **** | **** | **** | **** |
| Feldspar | * | **** | *(*) | ** |
| Mica | * | ** | * | *** |
| Kaolinite | * | ** | (*) | *** |
| Hematite | (*) | ** | | ** |
| Chlorite | (*) | (*) | (*) | (*) |
| Amorphous | (*) | (*) | (*) | (*) |
| Smectite | (*) | * | | |

**** predominant ; *** dominant ; ** abundant ; * minor ; (*) traces.

Résumé

Les retenues hydroélectriques induisent une accumulation sédimentaire, constituant une réserve importante de matière organique (MO), qui peut être à l'origine de difficultés de gestion. Leur élimination est bien souvent réalisée par des chasses, qui appauvrissent temporairement en oxygène le biotope en aval du barrage. Le sédiment accumulé n'est pas une matrice stable, et peut être à l'origine d'émissions de gaz à effet de serre, en particulier dans des conditions anaérobies *in situ*. La minéralisation de la MO dans les matrices organo-minérales, est contrôlée par son caractère biodégradable et/ou bioaccessible. Pour une matrice de type « sol », il a été récemment établi que la minéralisation de la MO dépendait surtout de son interaction avec la matrice organo-minérale, selon le « soil continuum model ». Nous avons donc approché les mécanismes, impliqués dans la stabilité de la MO des sédiments de retenue, selon cette théorie. Nous avons appliqué une méthode d'extraction séquentielle, qui sépare la MO en fonction de la force des interactions avec la matrice. La nature biochimique et le potentiel de dégradation de chaque groupe de MO a montré que i) la MO carbonée est principalement constituée de phénols, carbohydrates, et protéines, en proportions comparables entre les groupes, ii) le caractère minéralisable de la MO est lié à son degré de liberté vis-à-vis de la matrice. Ces résultats montrent l'impact des interactions organo-minérales sur l'évolution de la MO dans les sédiments de barrage. L'évolution de la MO a été approchée pour deux modes de gestion du sédiment. En condition anaérobie, nous avons cherché des outils permettant d'estimer le potentiel méthane du sédiment en les comparant à la production de biogaz après 20 jours d'incubation *ex situ*. Deux indices ont été retenus, le suivi du cofacteur F₄₂₀ (impliqué dans la voie métabolique de la méthanogenèse) à 7 jours *ex situ*, et le suivi du paramètre « densité » mesuré par un échosondeur *in situ*. En condition aérobie, une méthode d'incubation sur deux sédiments permettant de séparer respectivement, la demande chimique, et biologique, en oxygène a été développée. Une demande chimique importante et rapide est suivie d'une demande biologique lente et qui ne représente en 20 jours que 11 à 22% de la demande totale en oxygène du sédiment. Ces données pourraient être d'intérêt lors des curages des retenues.

Mots-clés : sédiment de retenue, matière organique, interaction organo-minérale, extraction séquentielle, méthanisation, demande en oxygène.

Abstract

Hydroelectric dams induce sediment accumulation which represents an important stock of organic matter (OM) leading to management difficulties. Their elimination often carried out by flushing, temporarily depletes the biotope downstream of oxygen. This sediment is not stable, and can generate greenhouse gas emissions, especially under anaerobic conditions *in situ*. The OM mineralization from organo-mineral matrices is controlled by its biodegradability or bioaccessibility. For soil matrices, recent works established that OM mineralization mainly depends on its interaction with the organo-mineral matrix according to the "soil continuum model". We therefore studied the mechanisms involved in the OM stability of dam sediments. We applied a sequential extraction method, which separates OM based on its strength interaction with the matrix. The biochemical nature and the potential for mineralization of each OM group showed that i) the carbon OM consists mainly of phenol, carbohydrate, and protein, in comparable proportions between the groups, ii) the mineralizable character of OM is related to its degree of attachment to the matrix. These results show the impact of organo-mineral interactions on the evolution of OM in sediments. Then, we tackled the OM evolution for two modes of sediment management. i) In anaerobic conditions, we looked for estimation tools of the methane potential of the sediment by comparing them to the production of biogas after 20 days of *ex situ* incubation. Two indices were retained, monitoring of the F₄₂₀ cofactor (involved in methanogenesis pathway) at 7 days *ex situ*, and monitoring of the "density" parameter measured by an echosounder *in situ*. ii) In aerobic condition we developed an incubation method to separate the chemical and the biological oxygen demand. Chemical demand is strong and rapid, biological demand is slow and represents only 11 to 22% of the total oxygen demand of the sediment. These data could be of interest when cleaning the reservoirs.

Keywords : lacustrine sediment, organic matter, organo-mineral interaction, sequential extraction; methanization; oxygen demand

