

Modélisation des transferts d'azote sur le bassin du Grand Morin avec la plate-forme de modélisation CAWAQS

Nicolas FLIPO¹, Stéphanie EVEN¹, Michel POULIN¹, Sylvain THÉRY²,
Christophe VIAVATTENE¹, Pierre COMBES¹, Emmanuel LEDOUX¹.

¹ Centre d'Informatique Géologique, ENSMP, 35 rue Saint-Honoré, 77 305 FONTAINEBLEAU.

Nicolas.Flipo@ensmp.fr

² UMR 7619 Sisyphe, Université Pierre et Marie Curie

Table des matières

1. Introduction	1
2. Construction du modèle du Grand Morin	2
3. Hydrologie	4
3.1. Les observations	4
3.2. Critères statistiques utilisés	6
3.3. Comparaison des observations et des résultats de simulation	6
3.3.1. Etape de calage	6
3.3.2. Etape de validation	8
3.3.3. Fonctionnement des aquifères du Grand Morin	11
4. Interprétation des teneurs en nitrates à l'échelle du Grand Morin - Utilisation du krigeage	12
4.1. Origine des bases de données	14
4.2. Rappels de géostatistique	14
4.3. Hypothèse de représentativité verticale des mesures	14
4.4. Détermination du variogramme	15
4.5. Estimation des concentrations de nitrate dans l'Eocène	16
5. Modélisation dynamique du transfert des nitrates dans les aquifères	17
5.1. Vérification des flux infiltrés	17
5.2. Confrontation des résultats de CAWAQS avec la vision statistique en 1988	18
5.3. Simulation de la contamination des aquifères en 1996	22
5.3.1. Contamination estimée de l'Oligocène en 1996	22
5.3.2. Contamination estimée de l'Eocène en 1996	22
5.4. Bilan d'azote en aquifère	23
5.4.1. Fractionnement des flux d'azote	23
5.4.2. Fonctionnement des aquifères	25
6. Quantification de la dénitrification sur l'ensemble du bassin du Grand Morin	26
6.1. Reconstitution des flux observés	27
6.2. Quantification de la dénitrification	28
6.3. Bilan d'azote sur le Grand Morin	28
7. Conclusions	29

1. Introduction

La contamination azotée élevée des aquifères et des rivières du bassin de la Seine a conduit le PIREN SEINE à étudier, depuis une dizaine d'années, l'origine, le transfert, et le devenir des flux d'azote d'origine agricole. A cet effet, plusieurs actions ont été entreprises.

Tout d'abord un vaste travail d'enquêtes a été mené par l'INRA afin de renseigner les pratiques agricoles et les itinéraires techniques à l'échelle du bassin (Benoît et al. 2000). Les résultats de ces enquêtes ont ensuite été dépouillés et rendus utilisables par le modèle STICS (Brisson et al. 1998), qui simule à l'échelle d'une colonne de sol les flux de nitrates infiltrés à la base de la zone racinaire. Une base de données, rassemblant l'ensemble de ces éléments a été constituée.

Parallèlement à ce travail, une modélisation spatialisée a été mise en place à l'échelle du bassin de la Marne (Gomez 2002; Gomez et al. 2003). Cette modélisation basée sur une régionalisation du modèle STICS, couplée avec la représentation explicite des aquifères, a permis de mieux caractériser le transfert des pollutions azotées sur le long terme (30 ans). Les deux projets ont été menés en étroite relation.

L'étude du potentiel dénitrifiant des zones riveraines a été menée de concert avec les deux actions précédentes. Cette approche, basée sur des méthodes isotopiques, a permis de mieux comprendre l'effet de la dénitrification sur l'enrichissement en ^{15}N des nitrates de la colonne d'eau (Sebilo 2003; Sebilo et al. 2003). Elle a aussi permis de montrer le faible potentiel dénitrifiant des aquifères tertiaires.

Ces trois approches ont été menées sur de grandes extensions spatiales. Afin de mieux comprendre les transferts et transformations de l'azote dans le milieu naturel, un changement d'échelle a été effectué afin de s'intéresser plus spécifiquement au bassin du Grand Morin, dont les pratiques agricoles sont représentatives de celles du plateau briard. Pour ce faire la plate-forme de modélisation CAWAQS (CATCHMENT WATER QUALITY SIMULATOR) a été développée (Flipo et al. 2004; Flipo et al. 2004; Flipo 2005). Dans ce rapport, nous présentons la mise en œuvre de CAWAQS sur le Grand Morin du point de vue de l'hydrologie, du transfert des nitrates en aquifère et en rivière. Finalement le potentiel de dénitrification du bassin est caractérisé.

2. Construction du modèle du Grand Morin

Le Grand Morin est un site privilégié en terme de suivis des flux d'eau et de matière. En effet, un sous bassin du Grand Morin, l'Orgeval, a été instrumenté par le CEMAGREF depuis le début des années 50. Par ailleurs, la station hydrographique de Pommeuse est une station de référence de la DIREN en ce qui concerne les annonces de crues. De plus, le Grand Morin est un site atelier du PIREN SEINE qui y a réalisé de nombreuses campagnes de terrain concernant l'azote, le phosphore, le carbone, et, plus récemment, le périphyton, les polluants organiques persistants, ainsi que les métaux. Enfin, le bassin du Grand Morin constitue, à moyenne échelle, un espace représentatif de l'exploitation agricole du bassin de la Marne. Les zones rurales représentent 73% de la surface du bassin.

Le bassin versant du Grand Morin, d'une superficie de 1200 km², appartient au plateau Briard. Les limites d'un bassin versant surfacique ne sont pas les mêmes que celles du bassin versant souterrain. Dans le cadre d'une modélisation couplée surface-souterrain, ce sont les conditions limites hydrogéologiques qui fixent l'extension du domaine. Pour le Grand Morin, les limites hydrogéologiques sont : la Marne, le Petit Morin, l'Yerre, et la cuesta d'Ile de France¹ (Fig. 1).

La structure multicouches des aquifères tertiaires du Grand Morin est assez complexe (Flipo 2005). Dans un premier temps, nous avons choisi de ne considérer que deux regroupements d'aquifères: l'Oligocène et l'Eocène. L'Oligocène décrit les petits aquifères de surface (essentiellement la nappe de Brie) jusqu'aux marnes vertes et marnes supragypseuses. L'Eocène englobe les nappes du Soissonnais et de Champigny. Sur le bassin de la Seine, il a été admis que les argiles et sables de Beauchamp, qui séparent les deux unités de l'Eocène, et dont l'épaisseur varie de 1 à 30 m (AESN 1974), ne con-

¹La cuesta d'Ile de France marque, à l'Est du bassin du Grand Morin, le passage brusque des formations tertiaires à la craie du Secondaire.

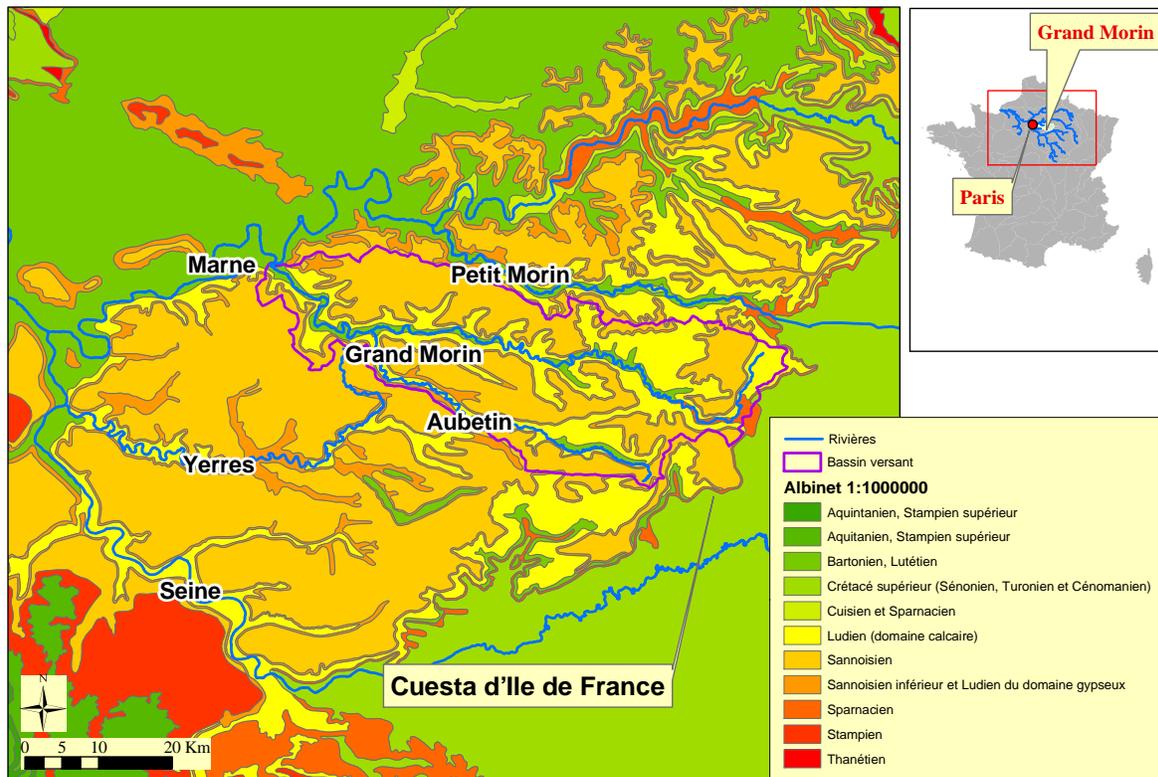


Figure 1: Le Grand Morin dans son contexte géologique

stituait pas une barrière hydraulique efficace à l'échelle régionale compte tenu des discontinuités de sédimentation observées. On admet que cette hypothèse est vérifiée sur le bassin du Grand Morin. On peut donc considérer que la formation Eocène, constitue un ensemble assez homogène, que l'on peut modéliser par une seule couche.

Les nappes alluviales ne sont pas prises en compte explicitement car leur alimentation dépend largement des coteaux. Cette alimentation est prise en compte dans l'écoulement des autres aquifères. Par ailleurs, leur impluvium propre ne représente qu'une faible partie de la surface totale. Néanmoins, leurs effets sur le calcul du bilan hydrique sont pris en considération dans CAWAQS.

La définition des mailles souterraines a été réalisée en croisant les informations spatiales du MNT² et les données altimétriques qui définissent les toits et murs des aquifères tertiaires (données de la Compagnie Générale de Géophysique CGG). Le mailleur automatique AV-XMAILLE (Théry et Flipo 2004; Even et al. 2005) a été utilisé pour construire le modèle.

La figure 2 présente une visualisation tridimensionnelle des cotes des toit (gris) et mur (bleu) de l'Eocène, ainsi que, pour l'extension spatiale de la couche Oligocène, les cotes du mur de cette dernière (rouge) et du MNT (vert). Les couches sont représentées en dégradé de couleurs; les nuances claires correspondent aux altitudes élevées, et les nuances foncées aux altitudes basses. Il apparaît très clairement que :

1. l'Oligocène, d'une épaisseur moyenne de 8.6 m, est d'un ordre de grandeur moins épais que l'Eocène, d'une épaisseur moyenne de 83 m ;

²Modèle Numérique de Terrain

2. l'épaisseur de la couche Eocène croît d'un ordre de grandeur d'est en ouest (de 15 à 100 m) ;
3. l'épaisseur de l'aquitard qui sépare les deux formations est quasiment nulle à l'est, alors qu'elle peut atteindre 35 mètres au nord-ouest (secteur de l'Orgeval).

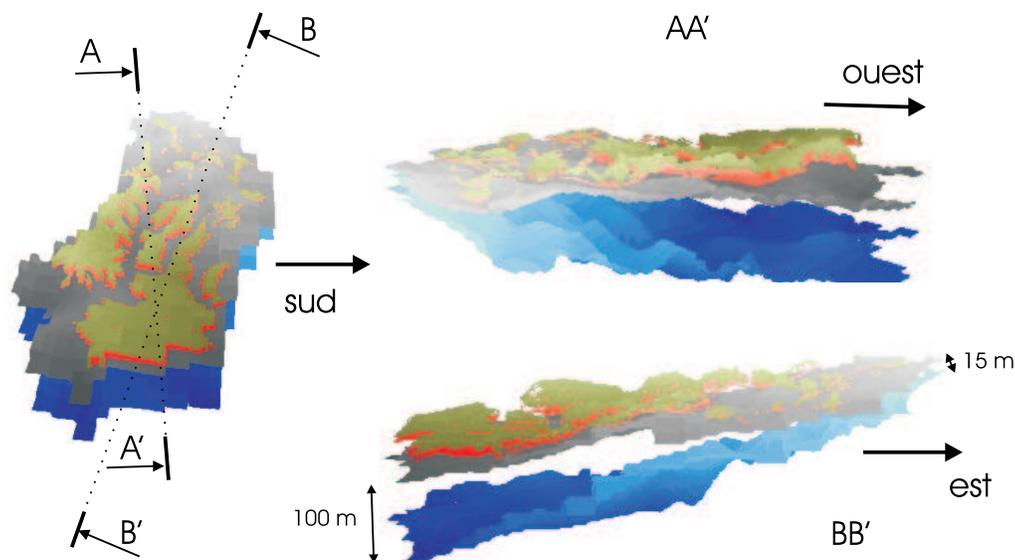


Figure 2: Représentation tridimensionnelle des aquifères modélisés. Vert : surface du sol ; rouge : mur de l'Oligocène ; gris : toit de l'Eocène ; bleu : mur de l'Eocène. Facteur de dilatation verticale: 100

Pour pouvoir modéliser finement les transferts nappes-rivières, le côté des plus petites mailles a été fixé à 250 m, ce qui permet de bien identifier les mailles drainantes pour les confluences entre petits ordres.

3. Hydrologie

La période de calage du modèle s'étend de août 1986 à septembre 1996. Cette période est intéressante car elle couvre plusieurs périodes distinctes du point de vue hydrologique, et notamment la période de sécheresse 1989-1992. Pour valider le modèle, nous nous sommes focalisés sur une période allant de août 1996 à septembre 2001. La période est deux fois plus courte que celle de calibration, ce qui a souvent pour conséquence directe de diminuer la qualité des critères statistiques. Tout d'abord nous présentons les observations dont nous nous sommes servis pour caler et valider le modèle, ensuite, l'estimation de la qualité du calage final par rapport à des fonctions objectifs, ainsi que la validation du modèle sont présentées.

3.1. Les observations

Les données utilisées pour caler puis valider le modèle proviennent de stations limnimétriques situées à l'exutoire de sous-bassins versants emboîtés (données de l'Orgeval et du Grand Morin) et d'observations piézométriques continues (Figure 3).

Nom	Rivière	Superficie km ²	Période	Origine	Confiance
Montry	Grand Morin	1190.0	1967-1992	Banque HYDRO	Elevée
Crécy-la-Chapelle	Grand Morin	1070.0	1990-2004	Banque HYDRO	Très limitée
Pommeuse	Grand Morin	770.0	1971-2004	Banque HYDRO	Très élevée
Meilleray	Grand Morin	336.0	1996-2004	Banque HYDRO	Elevée
Lavanderie	Aubetin	270.0	1991-1996	CGE	Moyenne
Le Theil	Ru de l'Orgeval	104.0	1962-2004	CEMAGREF	Elevée
Les Avenelles	Ru des Avenelles	45.7	1962-2004	CEMAGREF	Elevée
La Gouge	ru des Avenelles	24.7	1962-1984	CEMAGREF	Moyenne
Mélarchez	ru du Fosse Rognon	7.1	1962-2004	CEMAGREF	Elevée

Tableaux 1: Caractéristiques des stations hydrographiques

Les données piézométriques concernant l'Eocène proviennent de la base de données ADES, commune à l'AESN et au BRGM. Pour ce qui est de l'Oligocène, seul un puits de forage et un piézomètre sont disponibles sur l'Orgeval. Ces données proviennent des bases de données du CEMAGREF. Des données sont disponibles de 1964 à nos jours.

Les données des stations hydrographiques (Figure 3 & Tableau 1) proviennent de la banque HYDRO pour les stations de Montry, Crécy-La-Chapelle, Pommeuse, et de Meilleray en amont du Grand Morin. Les stations de l'Orgeval, Le Theil, Les Avenelles, La Gouge et Mélarchez sont gérées par le CEMAGREF. Le suivi de la Lavanderie, sur L'Aubetin, a été réalisé par la CGE dans le cadre du projet ISMAP (ISMAP 1997,). La station de Crécy non référencée sur la Figure 3 est réputée peu précise. En effet elle indique très fréquemment des pertes de débits importantes entre Pommeuse et Crécy, ce qui n'est pas réaliste. Elle n'a donc pas été retenue.

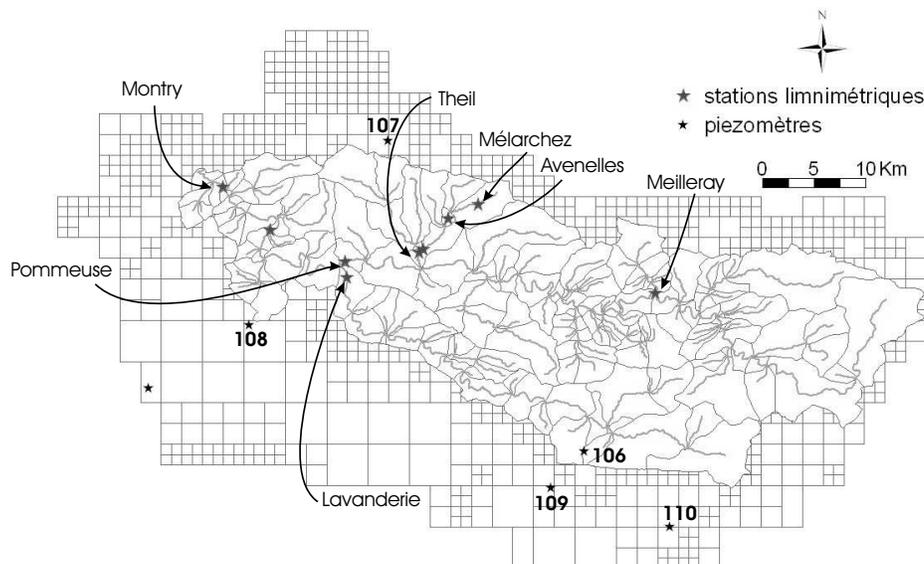


Figure 3: Localisation des points d'observation : piézomètres et station de jaugeage du débit.

3.2. Critères statistiques utilisés

L'évaluation du modèle consiste à comparer les valeurs simulées aux valeurs observées. En plus d'une analyse subjective des chroniques simulées comparées aux chroniques observées, des critères statistiques objectifs sont utilisés pour caractériser globalement la qualité de la simulation. Les deux approches sont complémentaires. Dans ce travail, nous avons utilisé les critères classiques en hydrologie: biais, corrélation, et critère de Nash.

Soit N , le nombre de valeurs que l'on veut comparer et X la variable simulée ou observée (indice *sim* ou *obs*). Pour estimer la qualité de la modélisation, nous utiliserons les critères statistiques suivants :

- le biais ou erreur moyenne (BIAIS), en pourcentage :

$$BIAIS = 100 \times \frac{\frac{1}{N} \sum_{t=1}^{t=N} (X_{sim}(t) - X_{obs}(t))}{\bar{X}}$$

Le biais permet de quantifier l'écart relatif moyen entre les chroniques simulées et les chroniques observées. La valeur optimale est 0. Une valeur positive indique une sur-estimation des variables et une valeur négative, une sous-estimation.

- le critère de Nash (NS) :

$$NS = 1 - \frac{\sum_{t=1}^{t=N} (X_{sim}(t) - X_{obs}(t))^2}{\sum_{t=1}^{t=N} (X_{obs}(t) - \bar{X}_{obs})^2}$$

Le critère de Nash mesure la part de la variance expliquée grâce au modèle. NS peut varier de $-\infty$ à 1. Une valeur supérieure à 0,7 est généralement considérée comme satisfaisante, la valeur optimale étant 1. NS est utilisé en particulier pour estimer la qualité des débits simulés.

- le coefficient de corrélation ρ :

$$\rho = \frac{1}{N} \times \frac{\sum_{t=1}^{t=N} (X_{obs}(t) - \bar{X}_{obs})(X_{sim}(t) - \bar{X}_{sim})}{\sigma_{X_{obs}} \times \sigma_{X_{sim}}}$$

Ce critère évalue la co-fluctuation des séries simulées et observées. Le calage est d'autant plus satisfaisant que ce coefficient est proche de 1.

3.3. Comparaison des observations et des résultats de simulation

3.3.1. Etape de calage

Critique de la paramétrisation du modèle de surface

Toutes les simulations reposent sur une bonne évaluation de la lame d'eau disponible à l'écoulement et de la répartition de cette lame entre ruissellement et infiltration. Il semble que le calage des paramètres du modèle de surface pourrait être amélioré. En effet, à toutes les stations hydrographiques, le modèle a tendance à sous-estimer les pointes de crue (Figure 5). De même, le modèle présente des difficultés pour simuler des événements humides successifs. Le calage des paramètres, CRT et DCRT, qui règlent, à chaque pas de temps, la quantité d'eau disponible à l'écoulement, serait à affiner d'avantage. Cette tâche est délicate. En effet, ces paramètres caractérisent la réactivité des sols face aux événements pluvieux. On aborde certainement là une limite de la modélisation conceptuelle de

REPSUR. En effet, les paramètres CRT et DCRT sont fixes. Ils ne peuvent donc pas intégrer les variations inter-annuelles des caractéristiques des sols : prélèvement par la végétation, formation d'une croûte de battance sur sol nu, etc. Ils ne prennent pas non plus en compte des évolutions à plus long terme, comme l'augmentation du taux de drainage des surfaces cultivées.

Par ailleurs, à ces réflexions, s'ajoute un autre facteur, à savoir la validité des forçages météo. Les données d'entrée du modèle (pluie, ETP) peuvent être sur ou sous-estimées par SAFRAN. Ces erreurs possibles ont, ensuite, des conséquences majeures en terme de volumes d'eau écoulés. Cependant, pour le calage, les volumes d'eau moyens simulés sont cohérents au regard des débits observés (Tableau 2).

Montry	1250 km ²	σ_o	σ_s	biais	nash	corrélation
$\bar{X}_o = 7.68$	J	9.27	7.57	-8.62	0.5	0.59
$\bar{X}_s = 7.43$	D	8.36	6.35	-6.72	0.61	0.72
	M	6.78	5.54	-5.27	0.74	0.77
Pommeuse	770 km ²	σ_o	σ_s	biais	nash	corrélation
$\bar{X}_o = 5.24$	J	5.95	5.43	-9.4	0.65	0.71
$\bar{X}_s = 5.12$	D	4.83	4.49	-9.4	0.76	0.78
	M	4.06	3.86	-8.84	0.8	0.8
Meilleray	330 km ²	σ_o	σ_s	biais	nash	corrélation
$\bar{X}_o = \times$	J	\times	1.69	\times	\times	\times
$\bar{X}_s = 2.27$	D	\times	1.5	\times	\times	\times
	M	\times	1.42	\times	\times	\times
Lavanderie	250 km ²	σ_o	σ_s	biais	nash	corrélation
$\bar{X}_o = 1.02$	J	1.7	1.35	-21.1	0.6	0.57
$\bar{X}_s = 1.01$	D	1.44	1.14	-15.34	0.63	0.7
	M	1.29	0.92	-15.6	0.78	0.89
Theil	106 km ²	σ_o	σ_s	biais	nash	corrélation
$\bar{X}_o = 0.58$	J	1.25	0.99	-26.5	0.64	0.81
$\bar{X}_s = 0.43$	D	0.94	0.87	-25.5	0.78	0.89
	M	0.78	0.74	-25.47	0.81	0.91
Avenelles	40 km ²	σ_o	σ_s	biais	nash	corrélation
$\bar{X}_o = 0.27$	J	0.56	0.42	-39.76	0.59	0.8
$\bar{X}_s = 0.16$	D	0.41	0.36	-39.6	0.73	0.89
	M	0.33	0.31	-39.5	0.74	0.91
Mélarchez	7 km ²	σ_o	σ_s	biais	nash	corrélation
$\bar{X}_o = 0.055$	J	0.16	0.12	-22.47	0.55	0.75
$\bar{X}_s = 0.043$	D	0.12	0.10	-22.48	0.71	0.85
	M	0.095	0.085	-22.4	0.75	0.87

Tableaux 2: Résultats du calage. J : journalier ; D : décadaire; M : mensuel.

La piézométrie

Un bon calage de la piézométrie est primordial pour bien représenter les écoulements en rivière. Par exemple, une piézométrie sous-estimée a pour conséquence de sous-estimer les débits apportés aux cours d'eau. Nous sommes arrivés à un niveau de calage satisfaisant concernant les piézomètres du

domaine en terme d'amplitude globale des piézomètres et surtout de niveaux piézométriques (Figure 4). Cependant, il existe parfois des écarts dynamiques liés à des retards de pics entre observations et simulations. Vue l'information dont nous disposons, il est difficile de caler plus finement. En effet, le risque est d'introduire des discontinuités très localisées des caractéristiques du milieu, sans réelles justifications physiques. Nous avons donc décidé d'en rester à ce niveau de calage. Le piézomètre 109 n'est pas figuré sur les graphes car, étant localisé à la frontière d'une maille NEWSAM à potentiel imposé, il n'est pas représentatif.

Les débits - Effet du pas de temps sur les critères statistiques

Un des objectifs du modèle est de simuler les débits journaliers. Cependant les débits du Grand Morin présentent une forte réactivité, laissant présumer une contribution importante des processus de surface et subsurface aux écoulements de crue. Il est, dès lors, délicat d'obtenir de bons critères statistiques à une échelle journalière. Le calcul des critères statistiques pour plusieurs résolutions temporelles (journalière, décadaire et mensuelle) permet d'estimer la capacité du modèle à acheminer les bons volumes. On observe alors un accroissement très significatif du critère de Nash en chaque station hydrographique lorsque l'on passe du pas de temps journalier au pas de temps décadaire (Tableau 2).

Le modèle est bien calé au niveau mensuel car tous les critères de Nash sont supérieurs au seuil décisif de 0.7. Ils atteignent 0.8 à la station de référence de Pommeuse. Exceptées les deux stations, moins bien échantillonnées de Montry et de La Lavanderie, les critères décadaires sont supérieurs à 0.7. Par contre la dynamique journalière est plus difficilement représentée. Cependant les critères de Nash restent supérieurs à 0.5, ce qui est acceptable.

Nous avons décidé de présenter l'analyse du calage des débits à l'aide de chroniques décadaires qui présentent une meilleure lisibilité que les chroniques journalières, tout en gardant une résolution temporelle assez fine.

Globalement, les pointes de crues sont sous-estimées par le modèle en toute station. Par contre, le modèle simule, pour les stations couvrant une superficie importante (Montry, Pommeuse, Lavanderie), des débits d'étiage en adéquation avec les observations, aussi bien en quantité qu'en durée. Cependant, les étiages ne sont pas assez soutenus par les aquifères au Theil. Cela laisse supposer, vu le bon calage des piézométries et notamment du piézomètre 107 (Figure 4), que la capacité de stockage de la formation Oligocène est sous-estimée par le modèle. Le problème majeur pour la formation Oligocène est que nous ne disposons que des débits en rivière. L'échelle de définition du domaine (cellules de 1 km de côté pour les données souterraines de la CGG, 100 m pour le MNT) n'est peut-être pas suffisante pour représenter correctement les écoulements dans ce secteur. De même le schéma de surface (fonctions production) est défini par des cellules dont le côté mesure au minimum 1 km. Pour approfondir ce travail, une étude hydrogéologique plus poussée serait nécessaire dans ce secteur. De plus, il faudrait prendre en compte explicitement le drainage agricole qui joue un rôle important en terme de temps de transfert, de la surface vers l'aquifère, mais aussi en interceptant une partie de la lame d'eau infiltrée. Dans cette partie du bassin du Grand Morin, les taux de drainage sont très élevés, de l'ordre de 50 %.

3.3.2. Etape de validation

La piézométrie

Globalement, pour l'étape de validation, les piézométries calculées sont sur-estimées (Figure 4). Vus les résultats du calage, cette dérive des piézométries peut être liée à de nombreux facteurs tels qu'une mauvaise paramétrisation des aquifères, ce qui renvoie au problème soulevé par Beven (1989), c'est à dire que le système d'équations linéaires présente une infinité de solutions. Au mieux, la

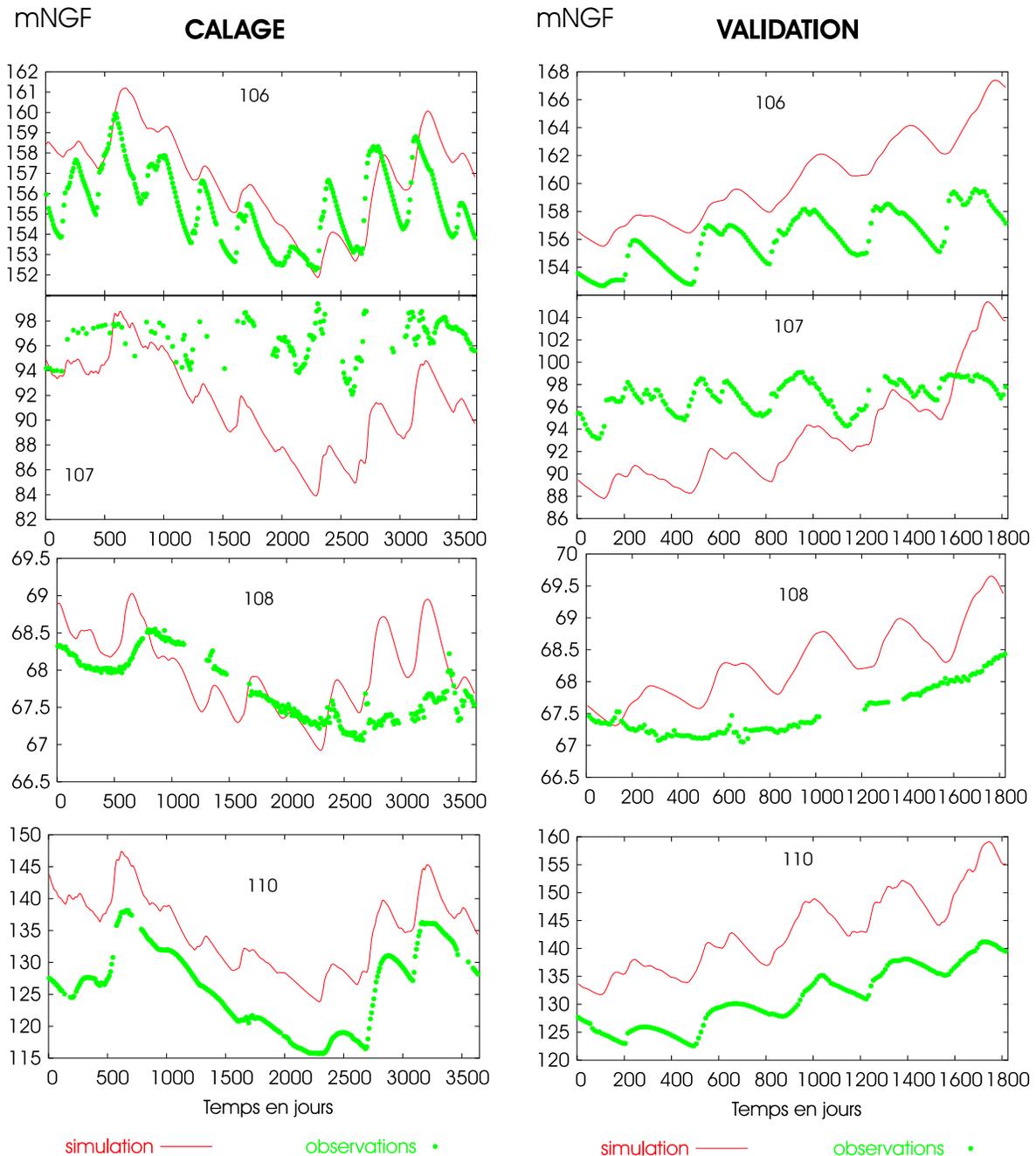


Figure 4: Comparaison des piézométries simulées et observées en mNGF. Pas de temps décadaire. A gauche, résultats du calage (1986-1996), à droite, résultats de la validation (1996-2001). cf. Figure 3, p.5, pour la localisation des piézomètres.

paramétrisation adoptée s'approche d'une de ces solutions.

Cependant une mauvaise répartition de la pluie entre ruissellement et infiltration peut aussi être une source d'erreur sur les piézométries calculées. A ce sujet, il convient de noter que le modèle hydrologique à réservoirs ne prend pas en considération l'évolution du drainage agricole. Sur le

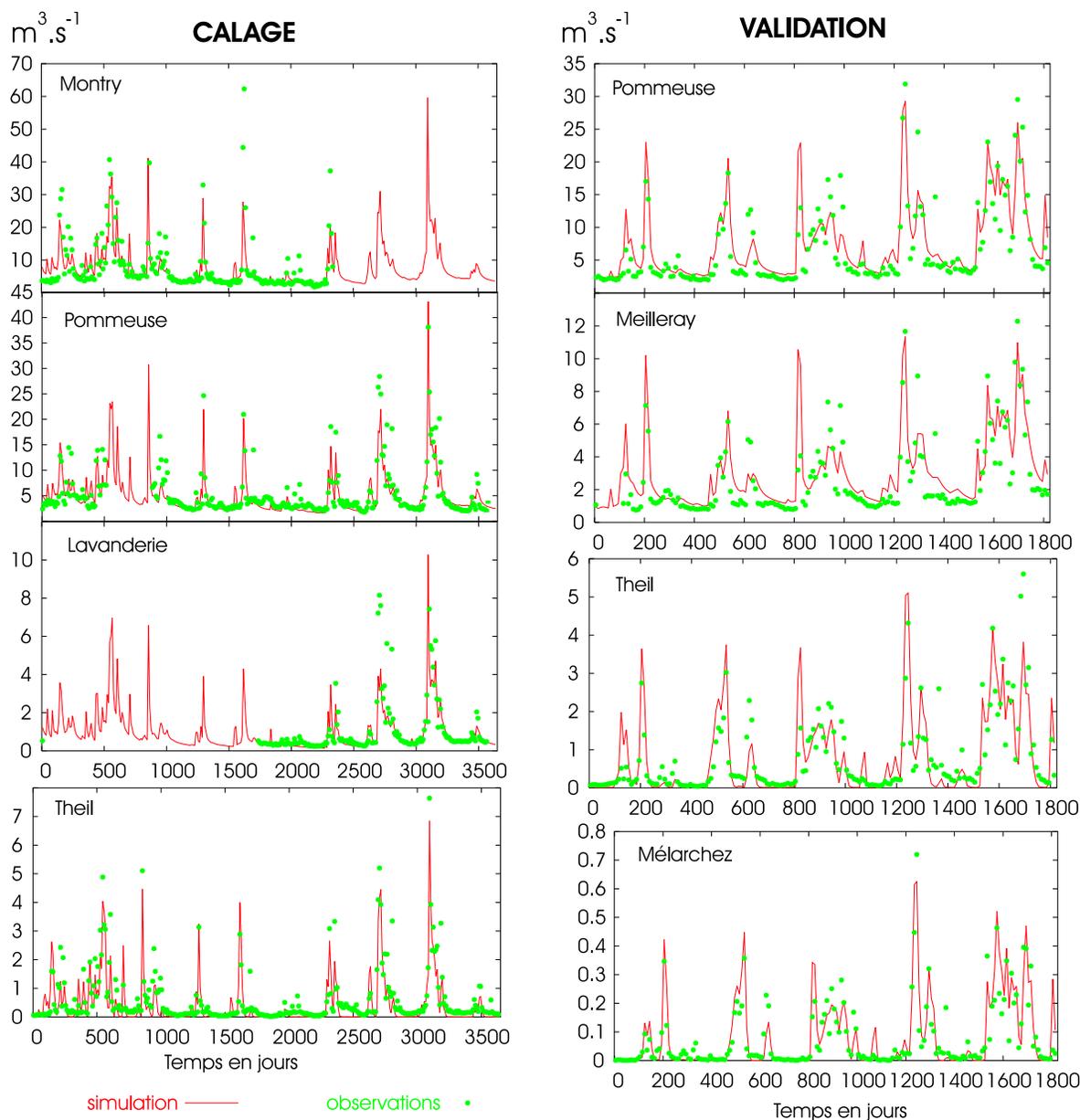


Figure 5: Comparaison des débits simulés et observés en $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$. Pas de temps décadaire. A gauche, résultats du calage, à droite, résultats de la validation.

Grand Morin, la part de SAU³ drainée est en constante augmentation. L'augmentation du drainage implique une évolution des paramètres des *fonctions production*. Une modification à apporter au modèle pourrait être la prise en compte d'un coefficient FN⁴ variable au cours du temps.

D'éventuels transferts, vers l'aquifère inférieur de la Craie, seraient éventuellement à prendre en compte pour faire baisser le volume d'eau contenu dans l'Eocène. Ceci dit, les erreurs liées aux

³Surface Agricole Utile.

⁴Le coefficient FN assure la répartition de la lame d'eau disponible entre ruissellement et infiltration.

données météorologiques peuvent aussi, comme pour la phase de calage, avoir un impact sur les piézométries. Pour finir, il convient de noter que la dynamique des piézométries est bien représentée par NEWSAM, excepté pour le piézomètre 108. Dans ce cas particulier, le modèle représente bien la tendance générale de l'augmentation de la piézométrie. Par contre, le modèle simule des fluctuations inter-annuelles non observées. Cela est certainement dû à la représentation monodimensionnelle de l'aquitard séparant l'Oligocène et l'Eocène. Dans ce cas monodimensionnel, des fluctuations importantes de l'aquifère supérieur influence immédiatement l'aquifère inférieur. Les coefficients d'échanges entre les deux couches sont certainement sur-estimés autour du piézomètre 108, dans le secteur sud-ouest du Grand Morin. Représenter explicitement l'aquitard dans NEWSAM pourrait améliorer les simulations des écoulements dans cette zone où l'épaisseur de l'aquitard peut atteindre une trentaine de mètres. Par contre, cette solution aurait pour inconvénient majeur d'alourdir notablement l'étape de calage du modèle.

Les débits

On observe une bonne stabilité des critères de Nash et des coefficients de corrélation entre les étapes de calage et de validation (Tableau 3). La capacité prédictive du modèle augmente même à la station de référence de Pommeuse, et à la station amont de Mélarchez. Seule la station du Theil voit ses performances chuter notablement (diminution globale des critères de Nash de 0.1). Ces résultats sont satisfaisants et semblent indiquer que le modèle ne présente pas d'écueil majeur en terme de dynamique.

Par contre, le biais a augmenté à toutes les stations de contrôle de 20 % par rapport aux simulations de calage. Finalement cela se traduit par une tendance générale à la sur-estimation des débits lors de l'étape de validation. Cela est totalement cohérent avec l'observation faite sur les simulations de la piézométrie, à savoir que les piézométries sont globalement sur-estimées par le modèle lors de l'étape de validation. Cela pourrait être dû au fait que le modèle a été calé sur une période hydrologiquement contrastée (pluie moyenne de 706 mm), et validé sur une période humide (pluie moyenne de 838 mm). L'évapotranspiration réelle est peut être aussi sous-estimée par le modèle de surface.

Pour ce qui est de la dynamique des débits (Figure 5), on observe une tendance du modèle à sur-estimer les débits d'étiage aux stations plus aval de Pommeuse et Meilleray. Pour les plus petits bassins (Theil et Mélarchez), comme pour l'étape de calage, le modèle représente mal la capacité de stockage de l'Oligocène, qui se traduit par des débits d'étiage mal soutenus par les aquifères en période sèche. Cela se traduit aussi par une mauvaise répartition des flux le long du réseau hydrographique de l'Orgeval. Ainsi, à Mélarchez, le débit est sur-estimé en moyenne (BIAIS = 9 %), alors qu'il est sous-estimé aux Avenelles (BIAIS = -10 %), pour être en moyenne bien simulé à l'exutoire (station du Theil, où le biais est nul).

3.3.3. Fonctionnement des aquifères du Grand Morin

Le modèle permet d'appréhender le fonctionnement moyen du système hydrogéologique sur la période 1971-2001 (Figure 6). Les quantités d'eau infiltrées dans chaque aquifère sont assez proches ($7.25 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ pour l'Oligocène et $9.65 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ pour l'Eocène). Cela s'explique par les extensions similaires des impluvium de chaque aquifère. Par contre, les transferts hydrogéologiques modifient les contributions de chaque aquifère à l'écoulement global correspondent à 78 % pour l'Eocène, et seulement à 22 % pour l'Oligocène. Ce fractionnement de l'écoulement est variable au cours du temps. Lors des années humides, l'Oligocène contribue sensiblement à l'écoulement (jusqu'à 38 % en 2000-2001). Par contre, en période sèche, c'est l'Eocène qui alimente en grande partie les rivières. Sa contribution peut atteindre 98 % du débit (Figure 7). La connaissance du fractionnement

Montry	1250 km ²	σ_o	σ_s	biais	nash	corrélation
$\bar{X}_o = \times$	J	\times	8.03	\times	\times	\times
$\bar{X}_s = 11.64$	D	\times	7.61	\times	\times	\times
	M	\times	7.12	\times	\times	\times
Pommeuse	770 km ²	σ_o	σ_s	biais	nash	corrélation
$\bar{X}_o = 6.62$	J	7.7	6.7	13.13	0.68	0.83
$\bar{X}_s = 7.48$	D	6.01	5.64	13.25	0.78	0.89
	M	5.35	5.13	13.28	0.84	0.92
Meilleray	330 km ²	σ_o	σ_s	biais	nash	corrélation
$\bar{X}_o = 2.56$	J	3.02	2.72	19.49	0.55	0.79
$\bar{X}_s = 3.$	D	2.3	2.17	19.38	0.66	0.85
	M	2.01	1.91	19.43	0.73	0.88
Lavanderie	250 km ²	σ_o	σ_s	biais	nash	corrélation
$\bar{X}_o = \times$	J	\times	1.59	\times	\times	\times
$\bar{X}_s = 1.85$	D	\times	1.5	\times	\times	\times
	M	\times	1.41	\times	\times	\times
Theil	106 km ²	σ_o	σ_s	biais	nash	corrélation
$\bar{X}_o = 0.78$	J	1.36	1.24	0.59	0.55	0.676
$\bar{X}_s = 0.79$	D	1	1.09	0.5	0.66	0.84
	M	0.89	1	0.87	0.69	0.85
Avenelles	40 km ²	σ_o	σ_s	biais	nash	corrélation
$\bar{X}_o = 0.33$	J	0.56	0.53	-10.83	0.63	0.81
$\bar{X}_s = 0.31$	D	0.42	0.46	-10.9	0.73	0.88
	M	0.37	0.42	-10.58	0.76	0.89
Mélarchez	7 km ²	σ_o	σ_s	biais	nash	corrélation
$\bar{X}_o = 0.076$	J	0.17	0.15	9.24	0.61	0.78
$\bar{X}_s = 0.084$	D	0.11	0.13	9.82	0.76	0.9
	M	0.09	0.12	10.74	0.8	0.93

Tableaux 3: Résultats de validation aux stations de contrôle 1996-2001. J : journalier ; D : décadaire; M : mensuel.

des écoulements est cruciale pour ensuite comprendre le transport des nitrates, et plus largement des espèces dissoutes, dans l'ensemble du bassin.

4. Interprétation des teneurs en nitrates à l'échelle du Grand Morin - Utilisation du krigeage

Pour apprécier l'état de la contamination en nitrates des aquifères nous disposons de prélèvements ponctuels (piézomètres, captages d'alimentation en eau potable,...). A partir de ces mesures locales, nous chercherons à estimer l'état général de la pollution d'une structure aquifère en prenant en compte les points suivants :

- comment extrapoler ces mesures ponctuelles à une échelle plus large ;
- il est parfois difficile de savoir de quel aquifère la donnée est représentative ;
- chaque donnée est représentative, sans prendre en compte d'effet de stratification verticale, de

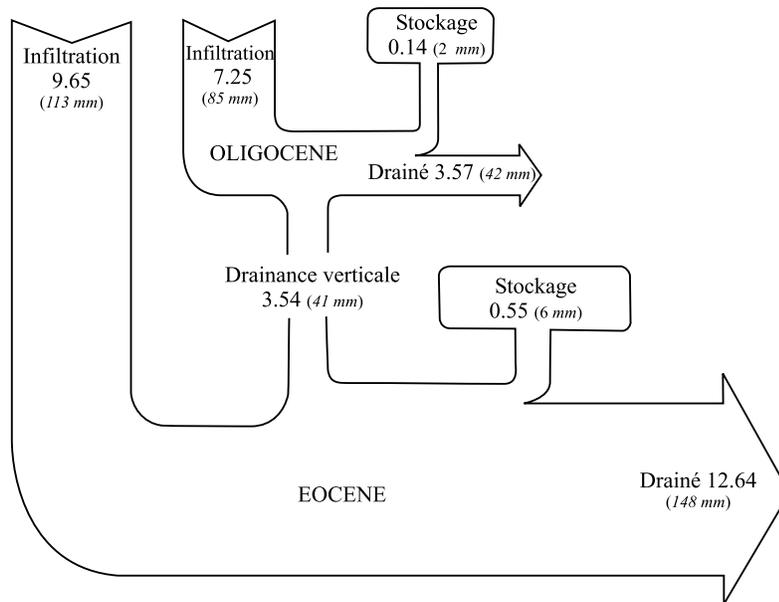


Figure 6: Fonctionnement moyen des aquifères en $m^3 \cdot s^{-1}$ et mm (août 1971 - juillet 2001)

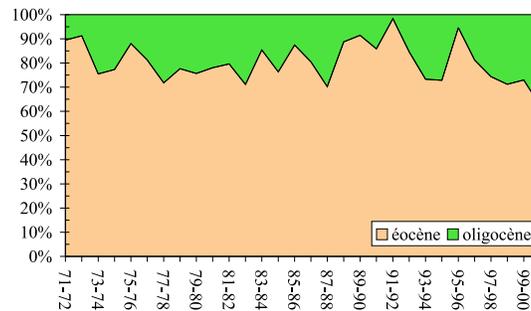


Figure 7: Contributions respectives, en %, de l'Oligocène et de l'Eocène à l'alimentation des rivières de l'ensemble du bassin (août 1971 - juillet 2001)

l'aquifère dans lequel elle a été prélevée. Pour la confronter aux résultats de simulation de CAWAQS, il faut l'interpréter sur une structure d'aquifères multi-couches.

La géostatistique fournit un outil intéressant, le krigeage, pour appréhender une vision spatialisée de la contamination nitratée dans le domaine souterrain. Cet outil permet, à partir des mesures ponctuelles, d'estimer les concentrations en nitrate les plus probables en tout point de l'espace. Le krigeage a été réalisé en collaboration avec Geovariances, avec l'aide du logiciel de géostatistique Isatis⁵ (Geovariances 2004). La vision de la contamination, obtenue par krigeage, sera ensuite confrontée avec une autre vision résultant de modélisation déterministe de l'évolution de la contamination à l'aide de CAWAQS. Le krigeage permet, dans un premier temps, d'estimer un état initial pour la modélisation, et, dans un second temps, il offre une vision de la contamination sur l'ensemble du domaine.

⁵<http://www.geovariances.com>

Cette démarche permet, en prenant en compte la structure spatiale des données, de contourner en partie le problème de la confrontation d'une donnée ponctuelle avec les résultats d'un modèle sur une maille de plusieurs hectares.

4.1. Origine des bases de données

Les données de nitrates dans les aquifères proviennent de l'Observatoire National de la Qualité des Eaux Souterraines (ONQES). La maîtrise d'œuvre de la base de données a été confiée au BRGM. La base de données ONQES se présente sous la forme d'un fichier composite de nombreuses sources différentes de données aux échelles locales, régionales ou de bassins tout entiers. Concernant le bassin du Grand Morin, la période renseignée s'étend seulement de 1977 à 1988. De un à une douzaine de prélèvements annuels sont recensés pour une majorité de points de la base. La profondeur à laquelle a été creusée le puits est aussi indiquée. Malheureusement, très peu de points ont une fréquence d'échantillonnage plus élevée que trimestrielle. Pour faciliter l'analyse de ces bases, les échantillons ont été moyennés par puits et par année. C'est sur ces données que nous avons travaillé.

Pour la couche Eocène, nous disposons d'assez de points (plus d'une centaine) pour y mener une analyse géostatistique. Par contre, pour la formation Oligocène, qui est très morcelée, seule la partie ouest du bassin du Grand Morin a pu être étudiée. En effet, le krigeage n'a de sens qu'à l'intérieur d'une zone. On ne peut pas utiliser les données de deux zones discontinues. Seule la partie ouest du bassin du Grand Morin a pu être étudiée pour l'Oligocène.

4.2. Rappels de géostatistique

La géostatistique a été développée initialement pour le domaine minier, avant d'être appliquée à d'autres domaines des Sciences de la Terre (Matheron 1965). Elle traite une variable dont la valeur est distribuée régionalement comme une variable aléatoire en chaque position $z(x_1, x_2, x_3)$ du domaine. L'idée sous-jacente de la géostatistique est d'analyser la structure spatiale de la variable considérée (teneur en métaux, concentration, perméabilité, porosité). De ce point de vue, la corrélation entre la variable en x et cette même variable décalée d'un vecteur h éventuellement directionnel apparaît comme un moyen d'accéder à la structuration spatiale de la variable. L'analyse de la structure spatiale des données se fait à l'aide du variogramme qui caractérise, en fonction de la distance, la corrélation entre un point et ses voisins :

$$\gamma^*(h) = \frac{1}{2N(h)} \sum_{x_j - x_i \sim h} [z(x_j) - z(x_i)]^2, \quad (1)$$

$N(h)$ représentant le nombre de couples de points distants de h .

Cet outil permet ensuite de mettre en œuvre une procédure de krigeage, qui estime, en tout point de l'espace, la valeur "la plus probable" de la variable aléatoire z .

4.3. Hypothèse de représentativité verticale des mesures

La figure 8 présente le positionnement vertical des points de prélèvement qui ont servi à définir une vision de la contamination azotée de l'Eocène.

Il apparaît que ces points sont essentiellement localisés dans la partie supérieure de l'Eocène. Sebilo (2003) et Flipo (2005) indiquent que la dénitrification dans l'aquifère est négligeable. Une stratification verticale de la concentration en nitrate dans la formation ne pourrait alors résulter que du mélange d'eaux souterraines anciennes avec des eaux superficielles plus récentes. Il est par exemple vraisemblable que les eaux circulant dans les sables du Soissonnais n'aient pas la même concentration

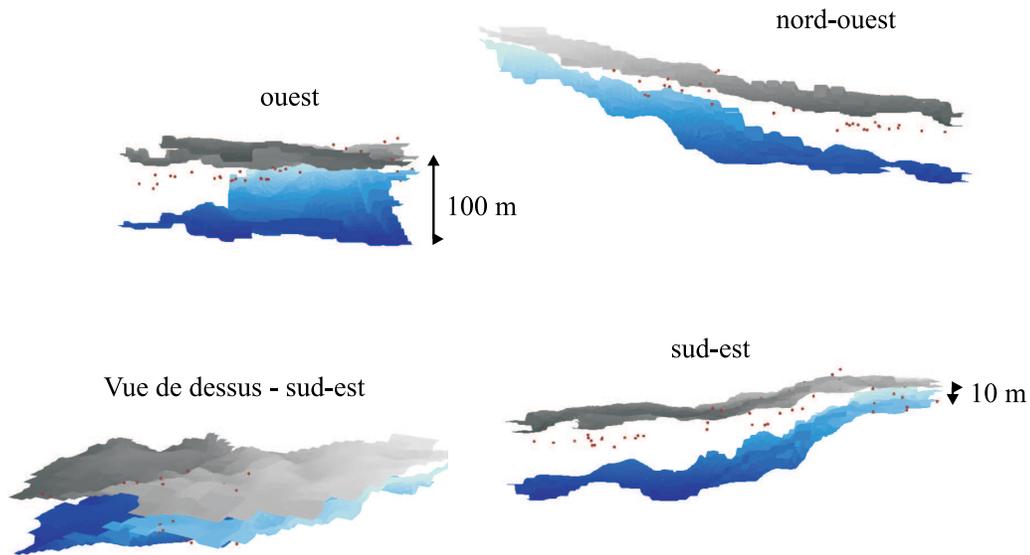


Figure 8: Positionnement vertical des points de prélèvement dans l'Eocène. Couche grise : toit de l'Eocène ; couche bleue : mur de l'Eocène ; points rouges : cote de creusement. Les cotes les plus basses sont dans les teintes soutenues. Coefficient de dilatation verticale : 100. Par souci de lisibilité, les points, situés à la frontière du domaine modélisé, ne figurent pas sur la Figure.

en nitrates que les eaux circulant dans la nappe du Champigny. Cependant, pour l'analyse statistique des données, nous posons l'hypothèse forte que le point de mesure est représentatif de la concentration sur l'ensemble de la formation (Oligocène ou Eocène) dans laquelle il est prélevé. Autrement dit, nous supposons une absence de stratification verticale des profils de nitrates.

4.4. Détermination du variogramme

Le variogramme de chaque année entre 1977 et 1988 a été calculé. Ensuite, nous avons moyenné les douze variogrammes, afin d'obtenir un variogramme moyen représentatif de la structure spatiale des données sur la période. Ce calcul de variogramme moyen est légitime dans la mesure où les variogrammes expérimentaux observés pour les différentes années sont qualitativement semblables.

L'analyse des variogrammes à longue et courte distance (7 500 et 2 500 m) permet de caler un variogramme expérimental. Le variogramme calé correspond à la combinaison d'un effet de pépite de 25⁶, et de deux variogrammes sphériques de portées respectives 4 km et 26 km et de paliers 85 et

⁶Cet effet de pépite signifie qu'à proximité d'un point de donnée, on peut attendre une variation de la concentration en nitrate de l'ordre de 5 mgNO₃.L⁻¹ par rapport à la valeur observée.

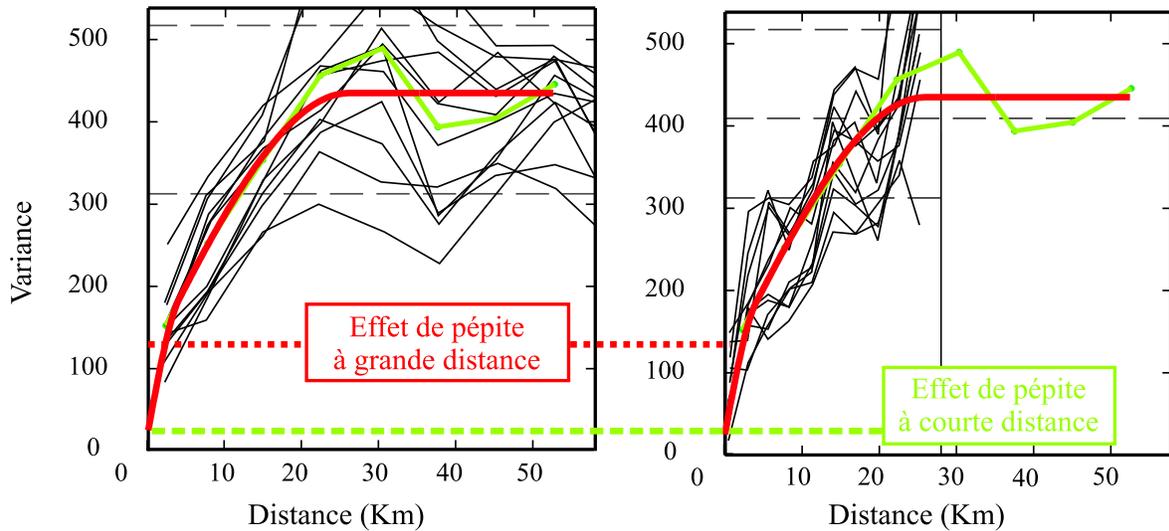


Figure 9: Détermination du variogramme expérimental moyen pour l'Eocène. En noir : Variogrammes expérimentaux pour les années 1977 à 1988 ; En vert : variogramme expérimental moyen ; En rouge : Modèle de variogramme calé. a) Pas d'échantillonnage 7500 m. b) Pas d'échantillonnage 2500m.

325. On peut donc dire que les teneurs en nitrates sont complètement décorrélées les unes des autres à une distance de 26 km, et que la variance est alors forte, de 435 (soit environ $21 \text{ mgNO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$).

Pour la partie ouest de l'Oligocène, nous ne disposons pas d'assez de points de prélèvements. Nous avons fait l'hypothèse que la structure spatiale des données pouvait être identique dans les deux aquifères. C'est pourquoi nous y avons utilisé le variogramme moyen déterminé pour l'Eocène (Figure 9).

4.5. Estimation des concentrations de nitrate dans l'Eocène

Nous ne présentons dans ce rapport que les résultats obtenus pour l'Eocène. Le modèle de variogramme calé a servi, à l'aide d'un krigeage ordinaire, à déterminer pour chaque année, une carte des concentrations en nitrates. Nous présentons ici les estimations pour les années 1977 et 1988 (Figure 10), qui sont particulièrement importantes, car 1977 servira à initialiser le modèle physique, et 1988 à en faire la critique.

Les cartes de concentrations en nitrates sont assez proches pour 1977 et 1988. Cela est lié, en partie, au sous-échantillonnage de certaines zones. Si ces zones sont à une distance assez éloignée d'autres points de mesure⁷, le krigeage estime que la concentration la plus probable pour ces zones est de l'ordre de la moyenne de l'échantillon global. Cela conduit alors à une estimation grossière de la concentration (zones en vert pâle de la Figure 10). Cependant, le krigeage nous permet d'appréhender une certaine réalité des teneurs en nitrate. En outre, comme nous le verrons à la section suivante, une autre technique géostatistique permet d'estimer, toujours en se basant sur la structure spatiale des données, un intervalle de confiance en chaque point de l'espace. Cette information est très utile car elle permet de relativiser les valeurs moyennes estimées par krigeage.

La comparaison des deux années, semble indiquer une augmentation globale des teneurs en nitrates de $7 \text{ mgNO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$. Cependant cette augmentation moyenne semble plus liée à des problèmes

⁷Au-delà de la portée du variogramme, soit à partir d'une vingtaine de kilomètres.

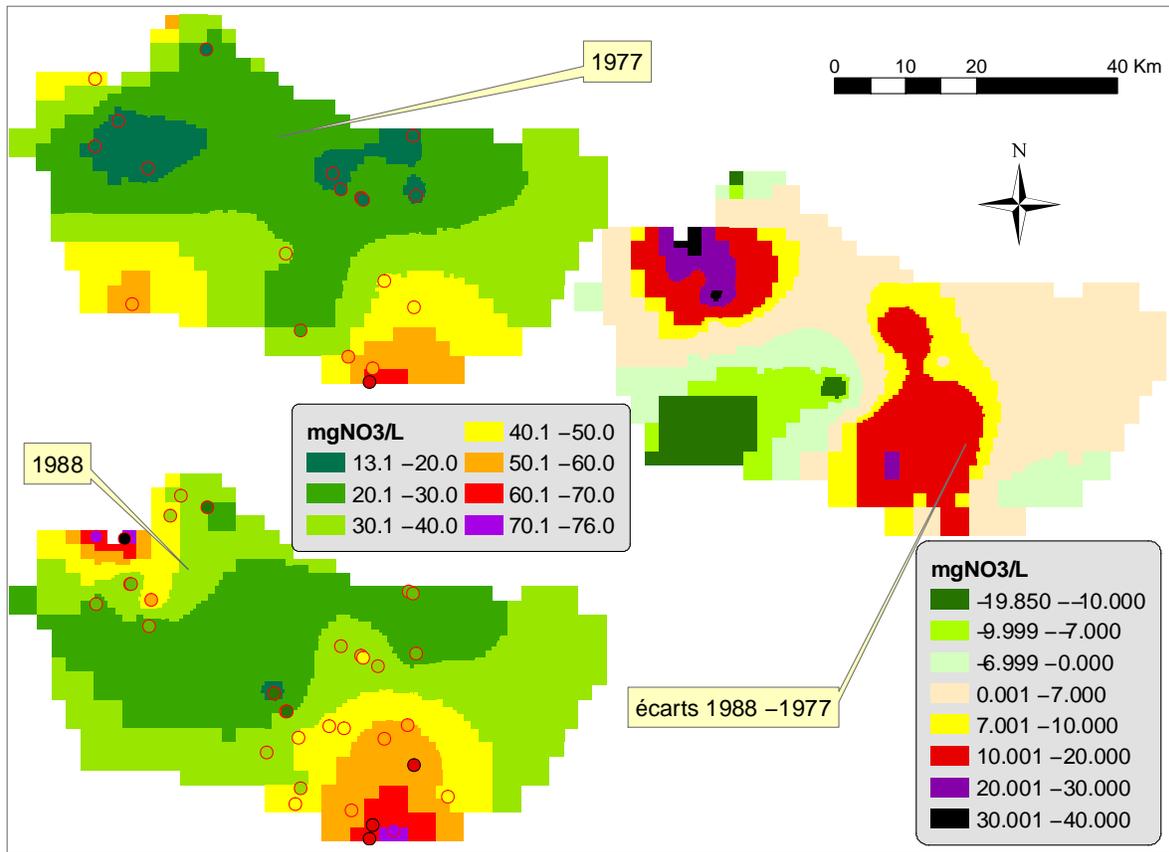


Figure 10: Concentrations en $\text{mgNO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ dans l'Eocène évaluées par krigeage pour 1977 et 1988. A droite, différence des cartes. Les ronds colorés représentent les points de mesure.

d'échantillonnage qu'à une quelconque réalité. On note aussi deux effets d'échantillonnage intéressants :

- Au sud-ouest une diminution des concentrations en nitrates de $50\text{-}60 \text{ mgNO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ à $30\text{-}40 \text{ mgNO}_3\cdot\text{L}^{-1}$;
- Au nord-ouest, une augmentation générale des concentrations en nitrates de $25 \text{ mgNO}_3\cdot\text{L}^{-1}$.

Ces deux cas s'expliquent par le fait que des points de mesures soient disponibles une année et pas l'autre. Nous acceptons cependant ce manque d'informations pour continuer notre analyse. Ces erreurs d'estimation seront prises en compte grâce aux intervalles de confiance.

5. Modélisation dynamique du transfert des nitrates dans les aquifères

5.1. Vérification des flux infiltrés

Le modèle permet d'estimer des flux de nitrates infiltrés. Concernant la période 1977-1988, ce flux est de $3\,330 \text{ kgN}\cdot\text{km}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$. Sur la période, 1988-1996, le flux moyen infiltré est de $2\,500 \text{ kgN}\cdot\text{km}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$. Le fait que le flux soit plus faible sur cette période, n'est pas lié à des changements notables dans les pratiques agricoles, mais certainement à l'hydrologie plus sèche de cette période.

Ces flux encadrent le flux moyen d'infiltration indiqué par Gomez (2002) sur la Marne, à savoir $2\,800\text{ kgN.km}^{-2}$ sur la période 1971-1999. Par contre, Gomez (2002) indique que les flux d'azote infiltrés varient d'ouest en est suivant un gradient allant de $1\,000$ à $12\,000\text{ kgN.km}^{-2}.an^{-1}$. Dans le secteur du Grand Morin, les flux moyens d'infiltration estimés par Gomez (2002) sont voisins de ceux modélisés dans ce travail. Il serait cependant utile de disposer d'estimations de ces flux infiltrés résultant d'observations terrain, afin de valider nos estimations obtenues par simulation.

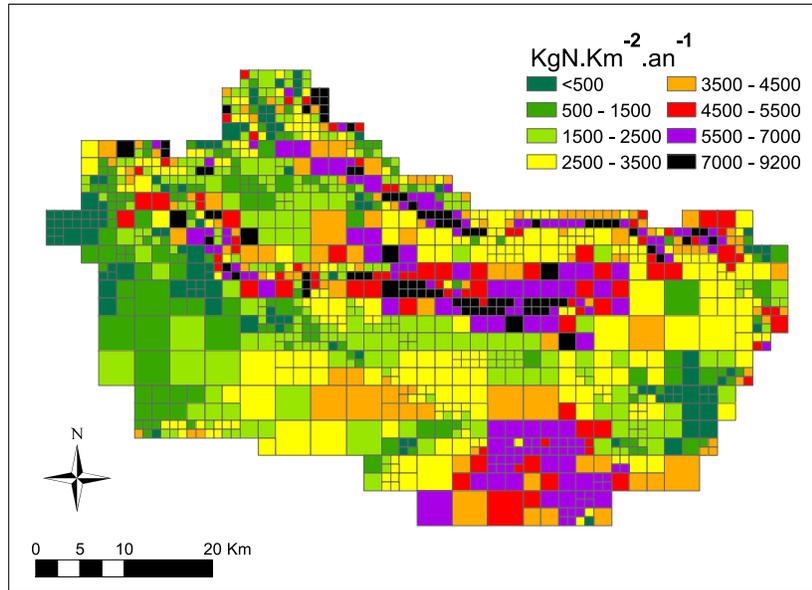


Figure 11: Flux moyen de nitrates infiltrés en $\text{kgN.km}^{-2}.an^{-1}$

5.2. Confrontation des résultats de CAWAQS avec la vision statistique en 1988

La modélisation effectuée avec CAWAQS permet de représenter l'aspect dynamique du transfert de matière. Cependant la validation d'une telle démarche est un réel problème puisque les données sont peu nombreuses, délicates à interpréter et peu représentatives des cellules modélisées. La confrontation d'un résultat de modèle avec les observations pose le problème du changement d'échelle. Partant de d'informations locales disponibles aux points de prélèvement, nous chercherons, à l'aide d'une méthode géostatistique, à obtenir une vision d'ensemble du système. Nous pourrions alors comparer cette vision aux résultats de simulation. La géostatistique, moyennant l'hypothèse forte de la représentativité verticale des données permet d'interpréter la structure spatiale des observations sur les mêmes cellules que le modèle. Elle fournit pour chaque cellule l'estimation de la teneur en nitrate la plus probable, ainsi qu'un intervalle de confiance. Nous avons choisi, en cohérence avec le faible nombre de données, un intervalle large (à 95 %). On estime que le résultat de la modélisation du transfert dynamique des nitrates est cohérente sur une cellule s'il est compris dans l'intervalle de confiance fourni par la géostatistique. Le nombre de points d'échantillonnage de l'Oligocène est insuffisant pour effectuer ce travail. La confrontation du modèle et des estimations du krigeage n'a été réalisée que pour l'Eocène.

La Figure 12 explicite les deux visions pour l'année 1988. Un exemple flagrant de la non prise en compte des phénomènes physiques par le krigeage est mis en valeur par le drainage de la nappe

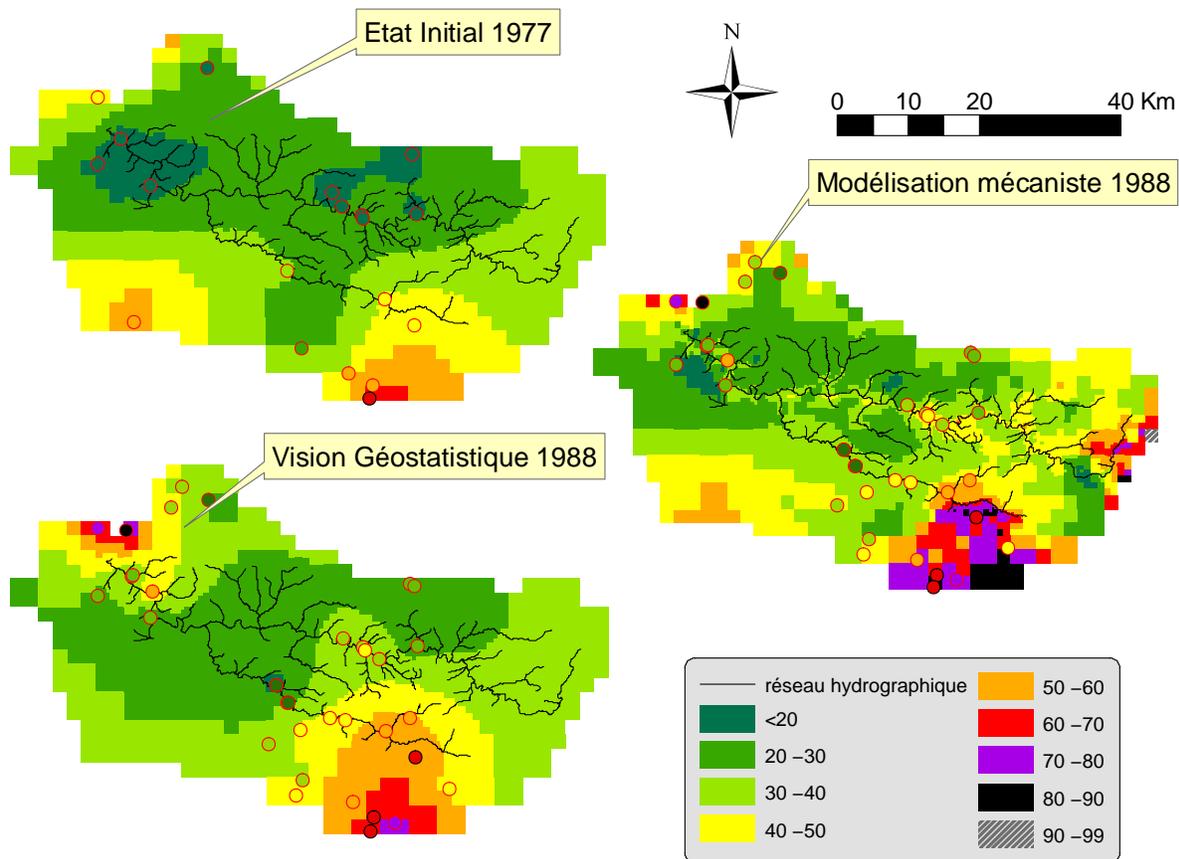


Figure 12: Concentrations dans l'Eocène en $\text{mgNO}_3\cdot\text{L}^{-1}$. Confrontation de la vision géostatistique avec la modélisation mécaniste. Les points de mesures sont figurés par des ronds, suivant la même échelle de couleur que les mailles.

par la rivière. On voit alors des gradients de concentrations de l'aquifère vers la rivière. De la même manière, dans des zones non échantillonnées, comme l'extrémité est du bassin, le krigeage estime la concentration par la moyenne de l'échantillon. Or, dans ce secteur, CAWAQS s'écarte très largement de l'estimation par krigeage. Deux phénomènes distincts se produisent. Au sud de la zone est, le taux d'occupation du sol par des forêts est largement majoritaire. Pour les forêts, l'infiltration en nitrates est très faible. C'est pourquoi CAWAQS simule de faibles concentrations en nitrates dans ce secteur. Au nord de cette même zone, CAWAQS simule des teneurs en nitrate fortes, qu'aucune donnée n'infirme. Plusieurs explications peuvent être mises en avant :

- tout d'abord, cette zone est marécageuse. La présence de zones humides engendre souvent des pertes par dénitrification qui ne sont pas prises en compte par le modèle ;
- une dilution par les eaux de la craie pourrait être envisagée ;
- une erreur de définition du volume de l'aquifère, liée aux erreurs sur les données de la CGG, peut aussi être envisagée ;
- la porosité du milieu est peut-être sous-estimée, ce qui a pour conséquence d'entraîner une sur-concentration locale ;

- une sur-estimation des flux d'azote par STICS est aussi une source d'erreur potentiellement importante. D'après la Figure 11, les flux varient entre 500 et 7 000 $\text{kgN.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$, avec une moyenne entre 2 500 et 3 500 $\text{kgN.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$.

Dans la partie sud du bassin, on observe des écarts importants, notamment à l'est, entre résultat de CAWAQS et estimation issue du krigeage. Une sur-estimation des flux d'infiltration simulés par STICS est la source d'erreur la plus probable dans ce secteur. En effet, les flux d'infiltration y sont majoritairement compris entre 5 500 et 7 000 $\text{kgN.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$ (cf. Figure 11).

Une autre explication aux écarts entre krigeage et modélisation déterministe provient de l'erreur d'initialisation du modèle déterministe dans certaines zones où les temps de résidence sont longs. C'est le cas dans les parties captives de l'Eocène, où les écoulements sont lents. Les résultats de simulation dépendent alors essentiellement de l'initialisation. Au sud ouest du bassin, l'échantillonnage est insuffisant, ce qui fait que les estimations du krigeage sont spatialement très variables (Figure 10). CAWAQS transfère le stock initial de nitrates dans le milieu. Si les écarts d'estimation du krigeage entre 1977 et 1988 sont trop importants dans des secteurs captifs, il est bien évident que le modèle donnera des résultats mitigés par rapport aux estimations du krigeage en 1988. Ce phénomène s'observe au sud ouest du Grand Morin, mais aussi au nord ouest (Figure 13).

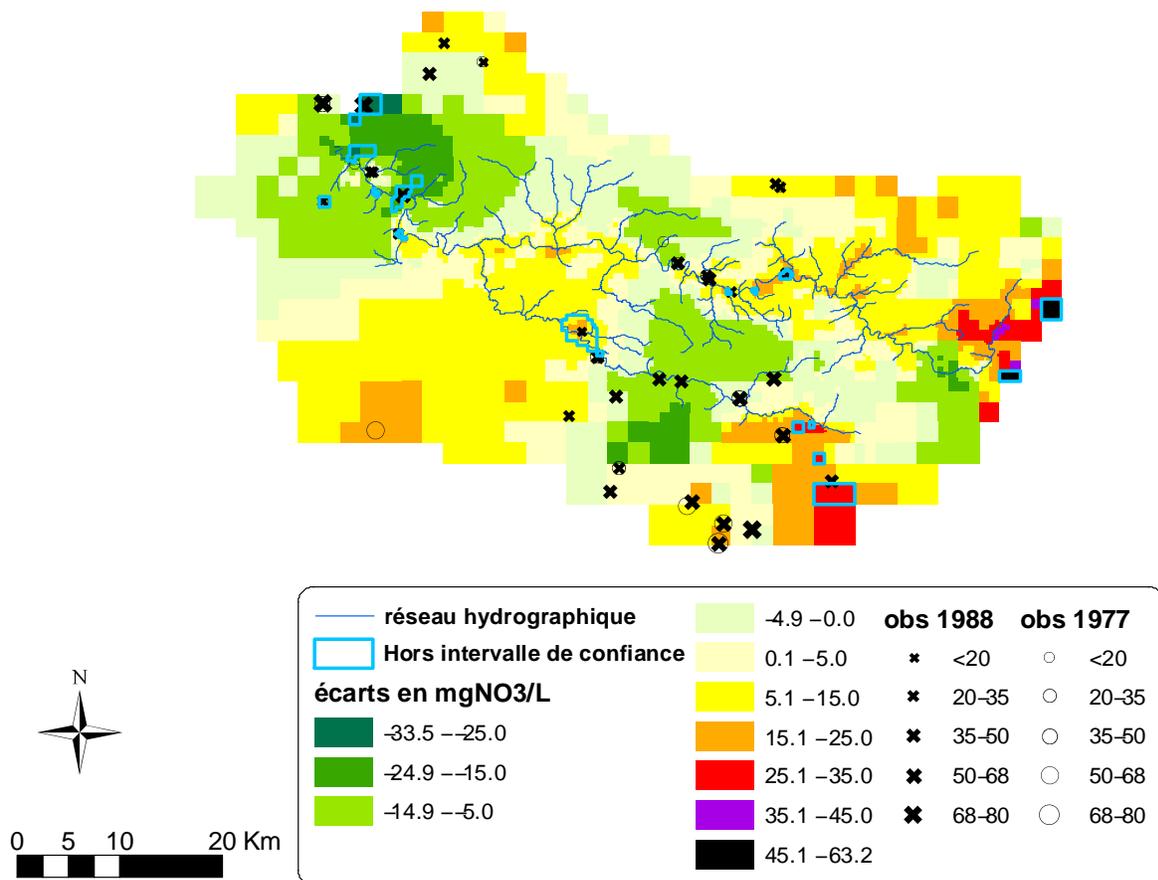


Figure 13: Cartographie des écarts entre CAWAQS et la valeur la plus probable estimée par krigeage pour l'Eocène en 1988. Visualisation des erreurs de simulation par rapport à l'intervalle de confiance.

Globalement, la vision simulée par CAWAQS de 1988 est cohérente avec la vision statistique (Fig-

ure 12). Nous allons maintenant préciser cette cohérence entre les deux visions du système en 1988. Pour cela la distribution spatiale des écarts entre concentrations simulées par CAWAQS et concentrations estimées par krigeage a été cartographiée (Figure 13). La qualité prédictive de CAWAQS a été estimée en fonction du nombre de cellules qui rentrent dans l'intervalle de confiance à 95 %, estimé au chapitre précédent. En raison du faible nombre de données et des fortes variations spatiales des teneurs en nitrates, l'intervalle de confiance à 95 % est très important. Il atteint fréquemment $50 \text{ mgNO}_3\cdot\text{L}^{-1}$. La largeur importante de cet intervalle est une caractéristique de la structure des données. Il est donc légitime de comparer valeur krigées et résultats de modélisation. De plus, sur des mailles proches de points de mesure, cet écart se réduit notablement pour atteindre l'effet de pépité de $5 \text{ mgNO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ aux points de mesure⁸. La Figure 13 indique, qu'en général, le modèle déterministe reste dans des gammes de variations acceptables au vu de la structure spatiale des données de nitrates. Seulement 1.9 % des valeurs simulées par CAWAQS sortent de l'intervalle de confiance (zones entourées en bleus sur la Figure 13).

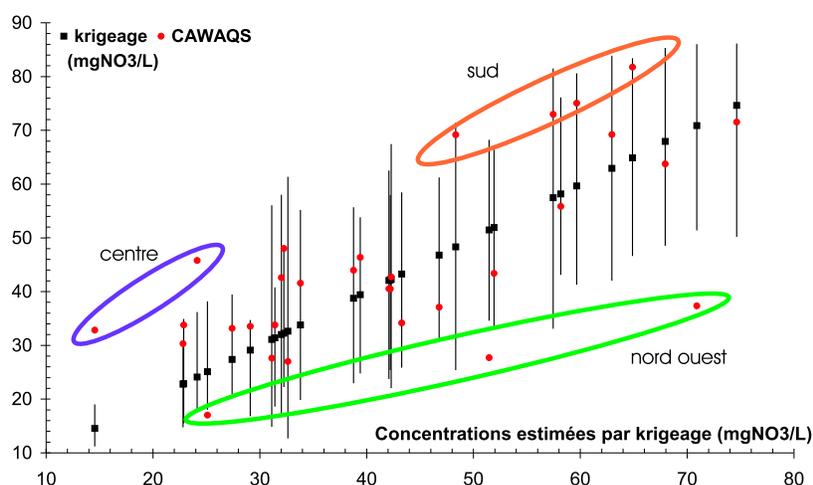


Figure 14: Ecarts, aux points de contrôle, entre CAWAQS et le krigeage pour l'Eocène en 1988. Les barres noires représentent l'intervalle de confiance à 95 % estimé par krigeage.

Les valeurs qui sortent de l'intervalle de confiance apparaissent très souvent autour des points de mesure (Figure 14). Globalement on distingue quatre zones :

- le sud. Dans ce secteur, les valeurs de 1977, d'initialisation du modèle, sont cohérentes avec celles de validation de 1988 (cf. tailles des croix et cercles sur la Figure 13). Dans la majorité des cas, les valeurs simulées restent dans l'intervalle de confiance estimé par krigeage. Cependant dans la partie est de cette zone, les valeurs estimées sont élevées. Il faudra, pour améliorer le modèle chercher une explication parmi celles proposées plus haut. On mettra en avant prioritairement la vérification des forts flux d'azote estimés par STICS dans ce secteur (Figure 11). La définition des épaisseurs de couches étant relativement fiable (données CGG), affiner le calage de la porosité de ce secteur s'avère aussi essentiel ;

⁸Le krigeage est un estimateur exact. Aux points de mesure, il estime la valeur exacte observée. Cependant les résultats de simulation sont confrontés à ceux du krigeage sur une grille de référence. Sur cette grille de référence, le krigeage estime la valeur la plus probable. La grille n'étant pas centrée sur les points de prélèvement, chaque valeur estimée par krigeage est, au minimum, encadrée par l'effet de pépité.

- l'est. On peut mettre en avant les mêmes remarques que pour le sud. Cependant aucune donnée n'étant disponible dans ce secteur, il est difficile de conclure sur le réalisme du modèle déterministe. La présence de zones humides dans le secteur pourrait jouer un rôle non négligeable sur la dégradation de l'azote ;
- le centre du bassin. Dans les vallées alluviales de l'Aubetin et du Grand Morin, les flux d'azote calculés par STICS sont très élevés. La validation de ces flux semble la voie à explorer en priorité. Par ailleurs, les points de contrôle sont très proches de la rivière dans ces secteurs, il ne faut donc pas écarter une éventuelle dénitrification dans les nappes alluviales ;
- Le nord ouest. Dans ce secteur, le sous-échantillonnage de la zone, qui engendre une sous-estimation des teneurs en nitrates en 1977, est à mettre en avant.

5.3. Simulation de la contamination des aquifères en 1996

Dans la section précédente, nous avons vu que CAWAQS prédisait, sur la période 1977-1988, des concentrations en aquifère cohérentes avec notre connaissance du milieu. Cette validation nous autorise à utiliser le modèle en mode prédictif sur la période 1988-1996. Nous tentons d'estimer le niveau de contamination en 1996. Cette simulation a pour but de comparer les concentrations simulées en rivières avec des observations. Nous disposons d'un échantillonnage haute fréquence (250 points de mesures sur 5 ans) en rivière, fourni par la CGE, sur la période 1991-1996. A la section suivante, ces données seront utilisées afin d'évaluer les capacités dénitrifiantes du milieu.

5.3.1. Contamination estimée de l'Oligocène en 1996

La Figure 15 présente l'évolution de la contamination en nitrates de l'Oligocène sur la période 1988-1996. Mise à part la partie sud ouest, où les concentrations en nitrates sont assez stables, le modèle simule une augmentation générale des nitrates de l'ordre d'une classe (c'est à dire de $10 \text{ mgNO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$). Cette augmentation d'environ $1 \text{ mgNO}_3 \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$ est cohérente avec les observations de Mélarchez (Figure 16). Le comportement du modèle est tout à fait cohérent avec celui de la période précédente et on n'observe pas de sur-concentrations extravagantes, sauf dans les cellules peu épaisses de limite de couche, déjà mentionnées dans la section précédente.

5.3.2. Contamination estimée de l'Eocène en 1996

Comme il se doit, l'Eocène réagit plus lentement que l'Oligocène (Figure 17). Dans sa partie captive, du fait des écoulements très lents, les concentrations sont assez stables, et ne présentent pas d'accroissement notable, sauf dans la partie centrale du bassin. Dans ce secteur, situé entre l'Aubetin et le Grand Morin, les teneurs en nitrates deviennent supérieures à $30 \text{ mgNO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$. L'évolution la plus notable, et sujette à caution, est le fort accroissement des teneurs en nitrates de la partie sud-est du bassin. Il semble que les flux d'azote infiltrés soient sur-estimés dans ce secteur. La frange est, qui d'après la simulation de 1988, pouvait présenter le même problème, semble bien se comporter. Dans cette zone, les teneurs sont, certes fortes, mais stables du fait du court temps de résidence de l'eau. La concentration de l'eau des aquifères est alors celle de l'eau d'infiltration, supérieure à $50 \text{ mgNO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$.

Un autre point important est l'augmentation des teneurs en nitrates au niveau du corridor fluvial du Grand Morin, où les apports en nitrates sont très forts (Figure 11). Dans ce corridor, à l'est du bassin, le modèle simule une augmentation générale d'une classe des teneurs en nitrate (c'est à dire de $10 \text{ mgNO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$). Ces teneurs dépassent alors la norme de potabilité de $50 \text{ mgNO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$.

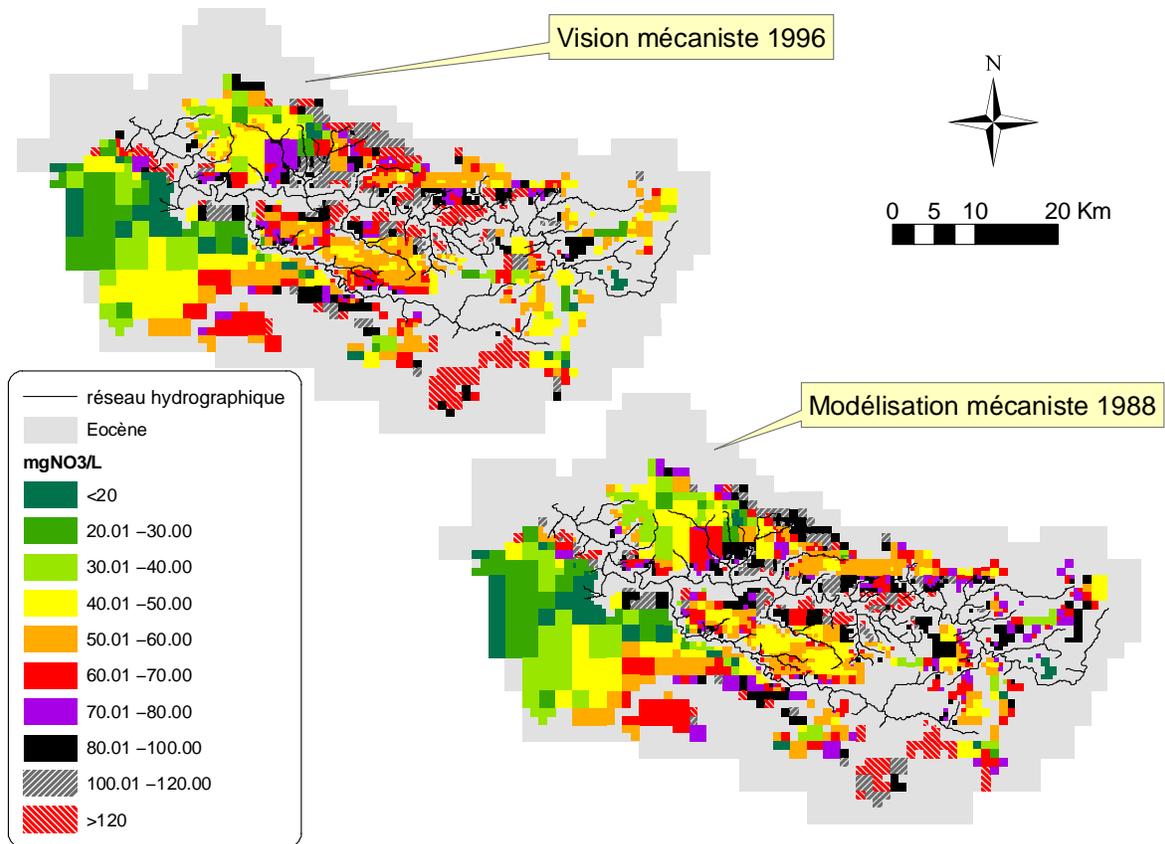


Figure 15: Evolution simulée de la contamination de l'Oligocène entre 1988 et 1996.

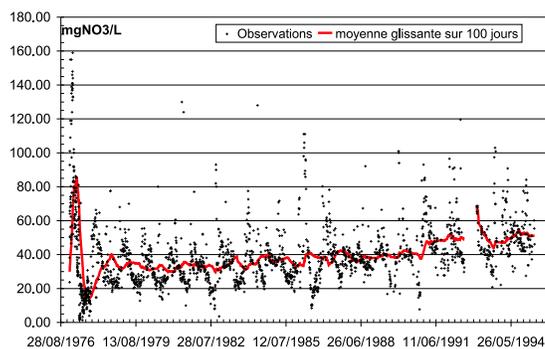


Figure 16: Teneurs en nitrates observées en rivière à la station CEMAGREF de Mélarchez.

5.4. Bilan d'azote en aquifère

5.4.1. Fractionnement des flux d'azote

CAWAQS permet de calculer des bilans d'azote à l'échelle du bassin. La Figure 18 illustre le bilan d'azote sur l'ensemble du domaine modélisé pour la période 1977-1996.

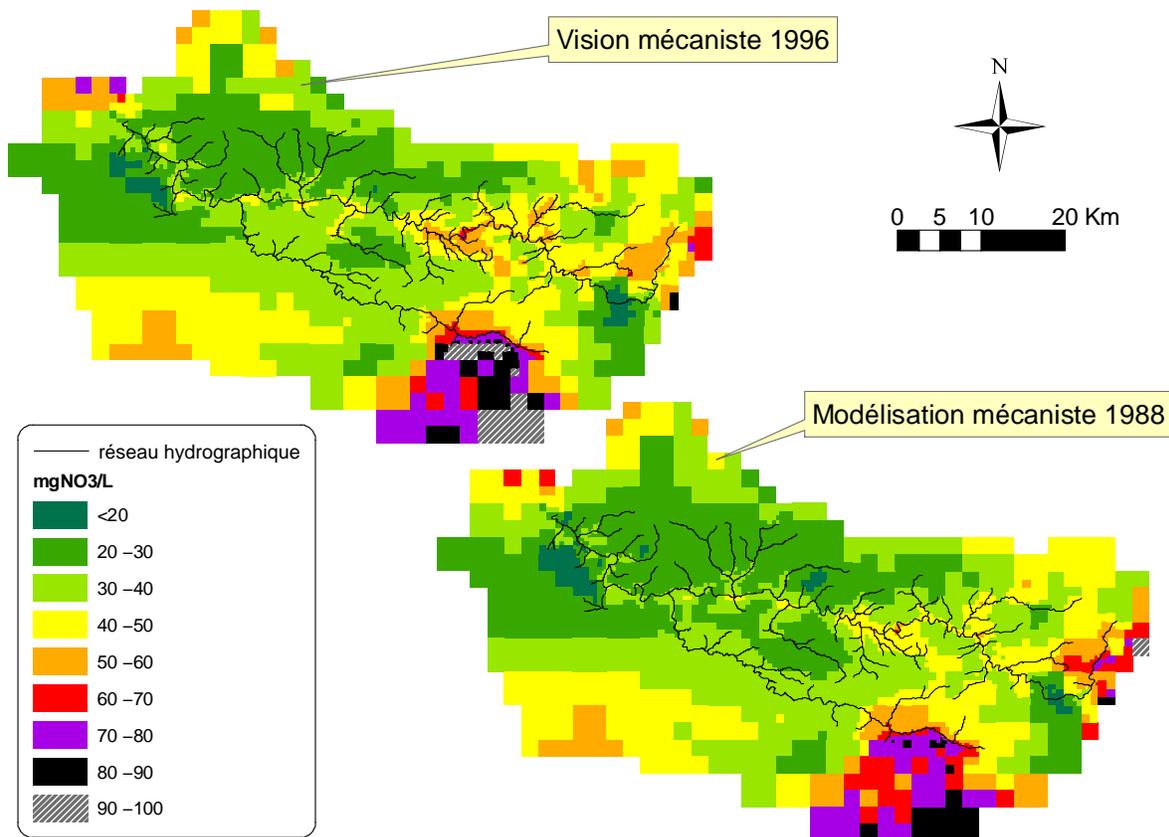


Figure 17: Evolution simulée de la contamination de l'Eocène entre 1988 et 1996.

Il apparaît qu'environ $\frac{1}{3}$ du flux de nitrates exporté de la zone racinaire est stocké dans les aquifères, alors que les $\frac{2}{3}$ restant sont exportés par le réseau hydrographique. Il est intéressant de noter qu'environ la moitié du flux d'azote exporté par les rivières provient de phénomènes surfaciques. En effet un $\frac{1}{4}$ provient du ruissellement de surface et encore $\frac{1}{4}$ des débordements de nappes. Il y a des incertitudes liées à ces termes :

- le flux ruisselé est chargé à la concentration racinaire calculée par STICS. Cette approximation pourrait avoir pour conséquence de sous-estimer le flux si l'évènement pluvieux a lieu juste après l'épandage des fertilisants agricoles. Par contre, si l'évènement pluvieux a lieu alors que les fertilisants ont été épandus depuis longtemps, la teneur en nitrate de la lame d'eau modélisée a de fortes chances d'être sur-estimée ;
- le flux de débordement des aquifères caractérise le fait que les sols sont gorgés d'eau, et donc que des sources temporaires peuvent apparaître. Les sols étant chargés en matière organique, il y a de fortes chances pour qu'une activité bactérienne dénitrifiante contribue à réduire la teneur en nitrates des eaux de débordement. Par contre ce potentiel de dénitrification est réduit si des drains interceptent les flux de débordement.

Le bilan propose une quantification des flux d'azote transitant dans des zones différentes du bassin. Cela permet donc d'appréhender plus facilement les quantités d'azote qui pourraient potentiellement

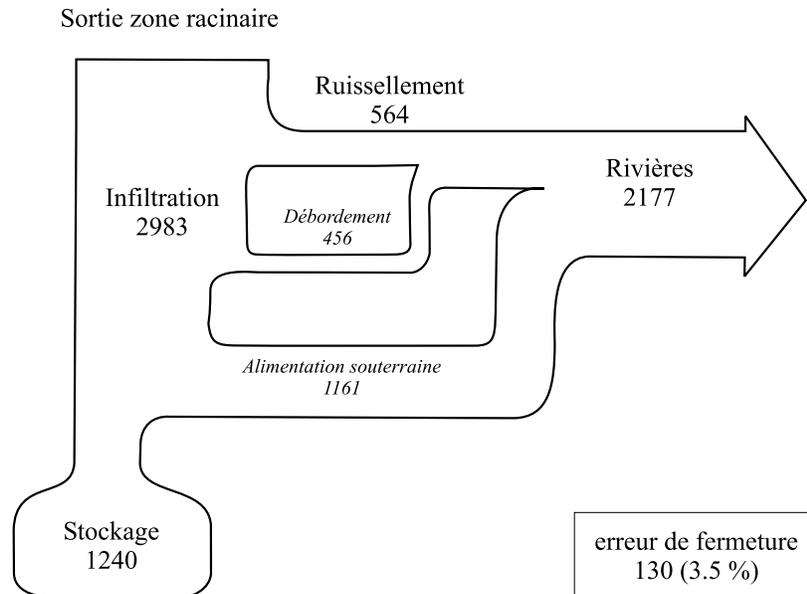


Figure 18: Bilan d'azote, exprimé en $\text{kgN.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$, sur l'ensemble du domaine pour la période 1977-1996.

être dénitrifiées dans certaines zones particulières du bassin, et notamment dans les zones humides localisées sur les plateaux du Grand Morin.

5.4.2. Fonctionnement des aquifères

A la section précédente, nous avons caractérisé les chemins d'écoulements de l'eau et les quantités de nitrates associées. Dans cette section, le comportement moyen des deux formations, Oligocène et Eocène, est caractérisé sur la période 1977-1996 (Figure 19). Nous avons calculé une augmentation moyenne de la concentration en nitrate de chaque aquifère par la relation :

$$\Delta C = \frac{\Delta M - \Delta V C_i}{V_i + \Delta V} \quad (2)$$

où Δ correspond à la différence entre l'état final et l'état initial, M, la masse, C, la concentration, et V, le volume.

Les concentrations initiales de chaque couche correspondent à la valeur moyenne des observations. Les volumes d'eau de chaque couche ont été estimés grâce aux simulations réalisées lors de l'analyse hydrologique du bassin. On obtient en 1977 un volume de $1\,472\text{ Mm}^3$ pour l'Oligocène, et de $33\,340\text{ Mm}^3$ pour l'Eocène. Ces estimations sont faites en prenant la porosité de 15 %, définie dans le modèle. Finalement les augmentations moyennes de concentration sont estimées à $0.21\text{ mgN.L}^{-1}.\text{an}^{-1}$ ($0.92\text{ mgNO}_3.\text{L}^{-1}.\text{an}^{-1}$) pour l'Oligocène, et à $0.085\text{ mgN.L}^{-1}.\text{an}^{-1}$ ($0.38\text{ mgNO}_3.\text{L}^{-1}.\text{an}^{-1}$) pour l'Eocène. On peut faire trois remarques :

- ces augmentations, en moyenne de $0.4\text{ mgNO}_3.\text{L}^{-1}.\text{an}^{-1}$ pour l'ensemble du Grand Morin, sont cohérentes avec l'estimation moyenne obtenue par Gomez (2002) ;
- elles sont inférieures à celles estimées, lors de l'analyse des données ($0.64\text{ mgN.L}^{-1}.\text{an}^{-1}$ chapitre 4.5.), pour l'Eocène. Par contre, pour l'Oligocène, elles sont beaucoup plus réalistes, puisque l'analyse des données, indiquait une diminution des teneurs entre 1977 et 1988 ;

- elles sont à pondérer par une forte hétérogénéité spatiale. En effet, pour les deux formations, tout le secteur sud-ouest a des concentrations qui évoluent lentement. Par contre, dans le secteur est, où les couches sont beaucoup moins épaisses, les concentrations augmentent beaucoup plus vite. Ces disparités illustrent bien l'effet tampon joué par les aquifères. Cet effet tampon reste limité par le stock d'eau initial. De plus les taux de contamination des aquifères captifs est relativement important (environ $30 \text{ mgNO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$).

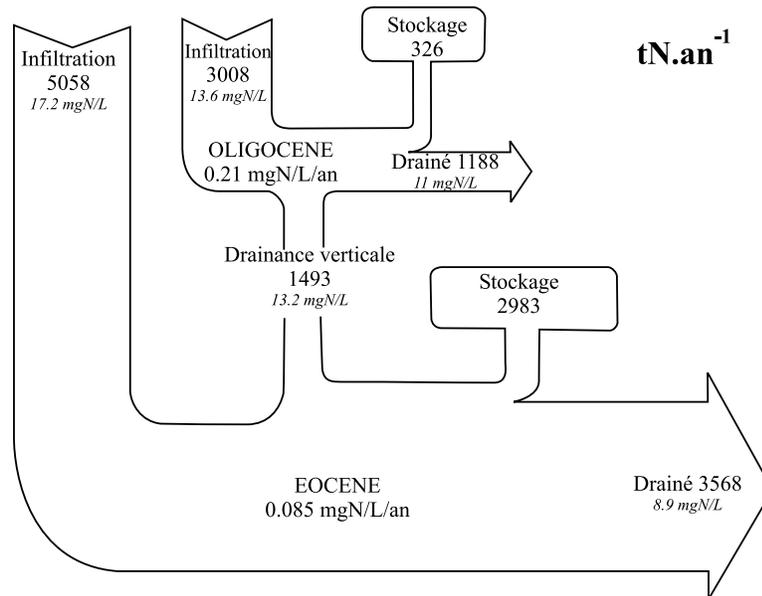


Figure 19: Comportement moyen de l'Oligocène et de l'Eocène, sur la période 1977-1996. Les flux d'azote sont indiqués en tN.an^{-1} . La concentration moyenne associée aux flux est indiquée, ainsi que l'augmentation moyenne des teneurs de chaque formation. Rq : $1 \text{ mgN} \sim 4.43 \text{ mgNO}_3$.

Le modèle prédit que 40 % du flux d'azote infiltré est stocké dans les aquifères. L'Oligocène stocke 10% du flux infiltré à sa surface, alors que l'Eocène stocke 37 % du flux total d'azote. L'Eocène joue donc un rôle majeur en terme de stockage. Par contre, l'Oligocène a des eaux plus chargées en nitrates ($48.7 \text{ mgNO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ en moyenne, ce qui est proche de la norme de potabilité fixée à $50 \text{ mgNO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$) que l'Eocène ($39.4 \text{ mgNO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$). Cela se concrétise par une contribution de l'Oligocène de 25 % des flux exportés par les cours d'eau. Finalement, 60 % du flux d'azote infiltré est, en moyenne, exporté par le réseau hydrographique.

6. Quantification de la dénitrification sur l'ensemble du bassin du Grand Morin

Sur la période 1991-1996, une campagne intensive d'échantillonnages des nitrates de la colonne d'eau a été réalisée par la Compagnie Générale des Eaux (CGE). Nous disposons ainsi de longues chroniques observées en quatre stations du bassin : La Lavanderie (aval de l'Aubetin, 250 km^2), Meilleray (amont du Grand Morin, 330 km^2), Pommeuse (station intermédiaire sur le Grand Morin en amont de la confluence avec l'Aubetin, 770 km^2), et Villiers (aval du Grand Morin, 1150 km^2). A l'aide des concentrations en nitrates dans les aquifères préalablement estimées et de simulations de transfert passif en rivière, nous allons déterminer des taux de dénitrification par l'ensemble du bassin

versant au droit de ces quatre sites de prélèvement.

6.1. Reconstitution des flux observés

Les observations en rivière ne sont pas journalières. Nous avons reconstitué les concentrations journalières en supposant que la dernière donnée disponible était représentative de la période manquante. Lorsque la mesure de débit n'était pas disponible ou suspecte, nous avons utilisé le débit simulé comme estimation du débit réel afin de calculer le flux observé. La Figure 20 présente les flux cumulés observés et simulés, sur la période 1991-1996. La courbe "Flux mixte" correspond à la concentration observée multipliée par le débit simulé.

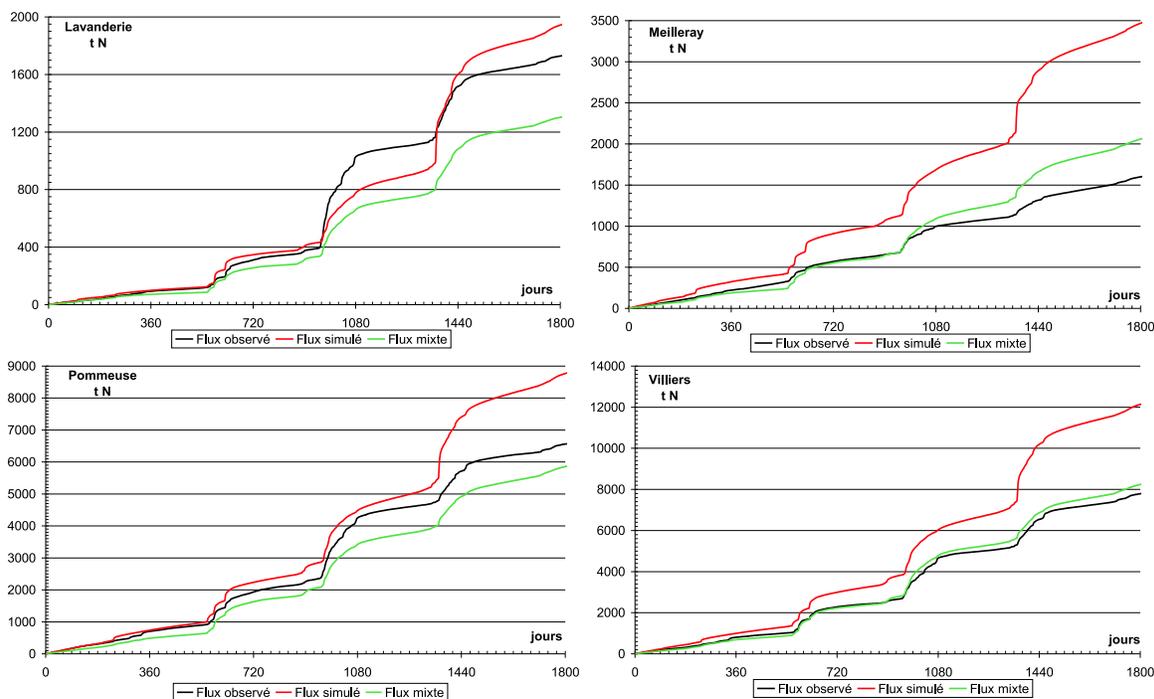


Figure 20: Flux cumulés simulés et observés aux quatre stations de mesure en tN. 1^{er} mai 1991 - 5 avril 1996. Le flux mixte correspond aux concentrations observées multipliées par le débit simulé.

Une analyse comparative des flux observés montre que l'Aubetin présente une charge surfacique en nitrates beaucoup plus importante que le Grand Morin amont. Les flux respectifs sont de 1 342 $\text{kgN.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$ et 948.4 $\text{kgN.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$. Cet écart s'explique par la présence de forêts et de zones humides en amont du Grand Morin. Le flux surfacique le plus important correspond à la station de Pommeuse avec 1 662 $\text{kgN.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$. Le flux d'exportation à Villiers est de 1 335 $\text{kgN.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$, ce qui montre une forte dilution des eaux entre Pommeuse et l'aval du Grand Morin. Cette dilution s'explique par le mélange des eaux du Grand Morin avec les eaux de l'Aubetin d'une part, et avec les eaux de la nappe alluviale superficielle qui alimente le Grand Morin dans ce secteur. En 1996, la CGE a effectué un suivi mensuel de deux captages dans la nappe alluviale de ce secteur, à Coulommiers et à Dammartin sur Tigeaux. Les concentrations moyennes en nitrate de ces captages étaient respectivement de 0.2 et 0.5 mgN.L^{-1} . Ces mesures mettent en valeur le fort potentiel dénitrifiant de cette nappe superficielle dans la vallée aval du Grand Morin. Notons aussi que, dans ce secteur, le Grand

Morin est alimenté par l'Eocène, qui présente des concentrations beaucoup plus faibles qu'à l'amont du Grand Morin (Figure 17).

6.2. Quantification de la dénitrification

En analysant les écarts entre les courbes de flux cumulés observés et "mixtes" à chaque station, il est possible de quantifier les erreurs, liées à la partie hydrologique du modèle de simulation des flux de nitrates. Par exemple à La Lavanderie, les écarts entre débits simulés et observés sont très élevés à la fin de la troisième année de simulation (hiver et printemps 1993). Les crues de l'Aubetin ont été extrêmement intenses durant cette période et le modèle ne les simule pas correctement.

Le modèle hydrologique sur-estime les flux d'eau en amont du Grand Morin à la station de Meilleray (+25 %). Il les sous-estime à Pommeuse (-10 %). Par contre à Villiers, les flux de nitrates observés et mixte présentent un bon accord, avec une légère sur-estimation de 5 %. Nous avons estimé les flux de dénitrification moyens en utilisant, d'une part les résultats des simulations et les observations, et d'autre part en corrigeant les flux simulés du biais hydrologique observé sur la période (Tableau 4). L'utilisation directe des résultats de simulation aboutit à une estimation très hétérogène de la dénitrification. Par contre, en corrigeant les simulations par le biais hydrologique, on obtient des taux de dénitrification remarquablement homogènes.

	Caractéristiques		Flux en tN.an ⁻¹				Dénitrification tN.an ⁻¹			
	S	Q _o	Φ _o	Φ _m	Φ _s	Φ _c	Φ _s - Φ _o	$\frac{\Phi_s - \Phi_o}{\Phi_s}$	Φ _c - Φ _o	$\frac{\Phi_c - \Phi_o}{\Phi_c}$
Lavanderie	250	1.09	336	254	380	502	44	0.12	167	0.33
Meilleray	330	1.45	319	408	682	533	363	0.53	214	0.4
Pommeuse	770	4.92	1280	1152	1720	1912	440	0.26	632	0.33
Villiers	1150	5.86	1535	1626	2382	2249	846	0.36	714	0.32

S : Surface en km² ; Q_o : débit observé en m³.s⁻¹
o : observé ; s : simulé ; m : "mixte" ; c : valeur simulée corrigée du biais hydrologique

Tableaux 4: Synthèse des taux de dénitrification moyens du 1^{er} mai 1991 au 5 avril 1996.

Il apparaît alors que le taux de dénitrification équivaut à un tiers du flux d'azote simulé par transport passif à chaque station. Seule la station de Meilleray se distingue avec un taux supérieur, égal à 40 %. Ce taux légèrement plus élevé peut s'expliquer par une sur-estimation des flux infiltrés. Il peut aussi traduire la présence de zones humides en amont du bassin du Grand Morin.

6.3. Bilan d'azote sur le Grand Morin

L'étude du transfert passif des nitrates dans le bassin au moyen de CAWAQS a permis de déterminer un taux de dénitrification homogène sur l'ensemble du bassin du Grand Morin. Ce taux de dénitrification globale est de 33 % du flux de nitrates exportés par les rivières. Il représente 800 tN.an⁻¹ (Figure 21).

La Figure 21 présente le bilan, sur la période 1991-1996, des flux de nitrates sur le Grand Morin. Il apparaît qu'en moyenne sur la période le flux de nitrates écoulés à la base de la zone racinaire (4 126 tN.an⁻¹) est essentiellement exporté par les rivières (1 670 tN.an⁻¹, soit 41 %), et stocké dans les aquifères (1 590 tN.an⁻¹, soit 39 %). 20 % de ce flux est éliminé par dénitrification (800 tN.an⁻¹, soit 20 %). On remarque la faible importance des STEP, qui ne représentent que 3 % des apports diffus, c'est à dire du flux total d'azote entrant dans le bassin à la base de la zone racinaire. Sur la base des

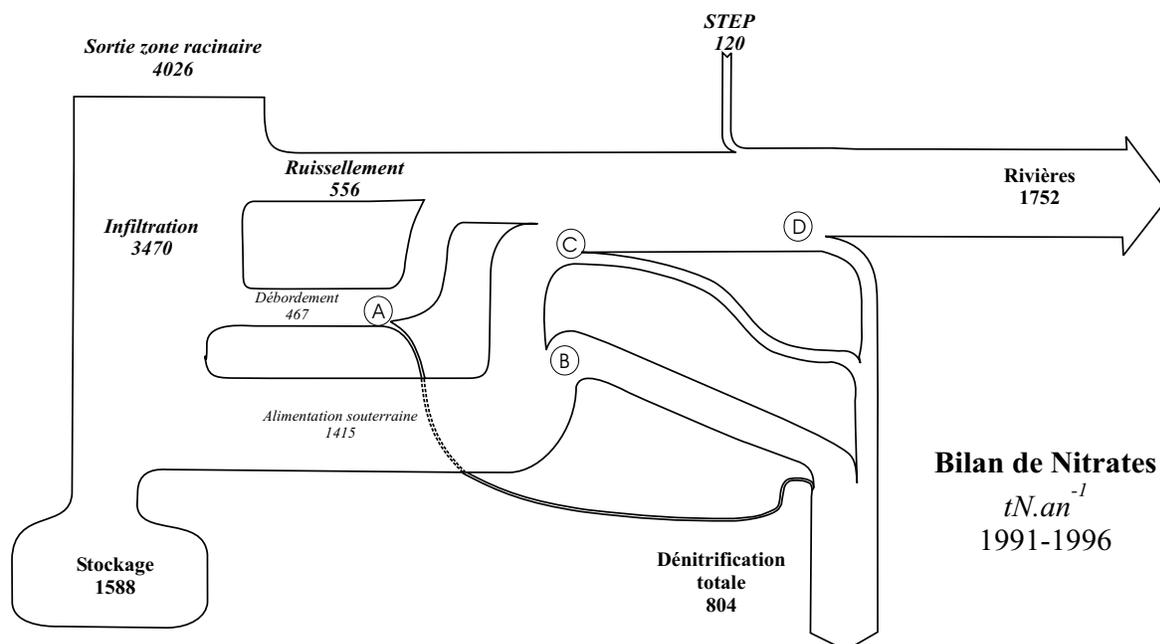


Figure 21: Flux d'azote moyens sur le Grand Morin en $tN.an^{-1}$. 1^{er} mai 1991 - 5 avril 1996. A : dénitrification des zones humides ; B : dénitrification en nappe alluviale ; C : dénitrification dans la zone hyporhéique ; D : dénitrification par diffusion de la colonne d'eau vers les compartiments benthiques.

résultats du chapitre précédent, on considère que l'ammonium rejeté par les STEP est dénitrifié dans les compartiments benthiques par le processus de nitrification-dénitrification. Cette dénitrification, qu'il reste à étudier plus en détail, pourrait représenter un flux d'environ 80 $tN.an^{-1}$.

Sur la Figure 21, seul le flux total de dénitrification est reporté. Les zones de dénitrification potentielle sont indiquées mais par contre leurs contributions respectives à la dénitrification ne sont pas quantifiées. Dans la mesure où la dénitrification dans les aquifères est vraisemblablement négligeable, les sites potentiels de dénitrification sont les suivants :

- les zones humides ;
- les nappes alluviales ;
- la zone hyporhéique ;
- les compartiments benthiques.

7. Conclusions

Pour réaliser ce travail, une plate-forme de modélisation, CAWAQS, a été élaborée. L'essence de CAWAQS est de faire le lien entre les différents outils et concepts utilisés par le PIREN SEINE. CAWAQS, qui s'appuie sur un découpage de l'espace en objets homogènes, fait dialoguer plusieurs modèles entre eux (Figure 22, p.30). Le modèle STICS simule les flux d'azote à la base de la zone racinaire et les modèles NEWSAM et PROSE assurent le transfert de ces flux dans les eaux de surface et souterraines. Ainsi une plate-forme de modélisation simulant le transfert de l'azote du sol vers l'ensemble du réseau hydrographique *via* le milieu saturé a été mise en place sur 2 700 km^2 .

CAWAQS permet de simuler les échanges nappes-rivière y compris au niveau des têtes de bassin. Le fait de simuler explicitement les cours d'eau amont à faible hauteur d'eau et très pentus a nécessité d'adapter le module hydrodynamique de PROSE. Une représentation simplifiée des ordres de Strahler inférieurs à 2 a été implantée dans le logiciel. PROSE simule le comportement hydraulique des ordres 1 et 2 à l'aide de la formulation simplifiée de MANNING-STRICKLER. Les ordres supérieurs sont simulés en résolvant les équations de SAINT-VENANT.

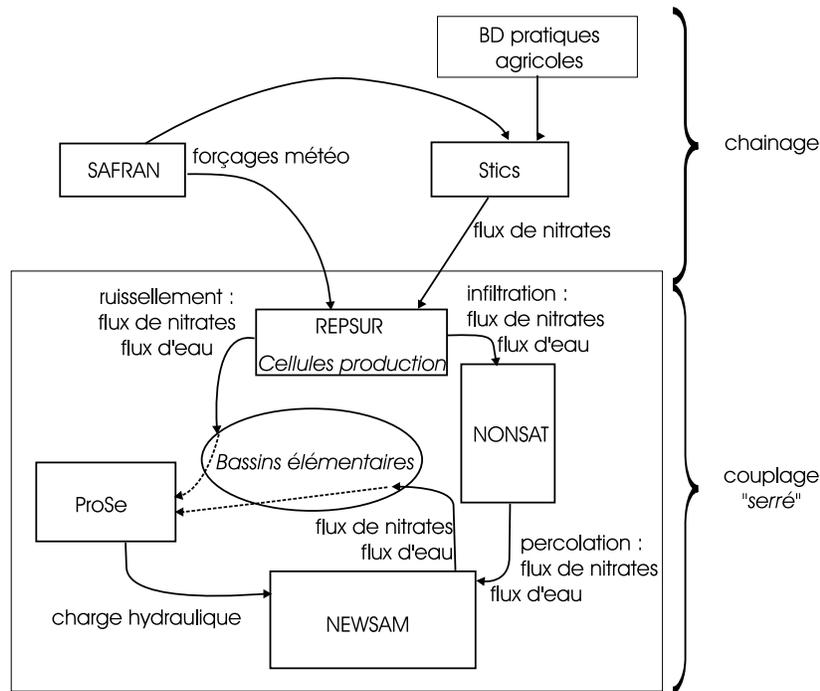


Figure 22: Représentation simplifiée de CAWAQS.

L'ensemble de ces développements a permis d'aboutir à une caractérisation fine du fonctionnement hydrologique du Grand Morin sur la période 1971-2001. De même le transfert des nitrates au sein du bassin a pu être caractérisé sur la période 1977-1996. Tous ces travaux contribuent à enrichir notre connaissance du milieu.

Le Grand Morin est caractérisé par un flux élevé d'infiltration des excédents de nitrates provenant des zones cultivées ($4\,332\text{ tN.an}^{-1}$), soit $3\,466\text{ kgN.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$. Il en résulte un fort enrichissement des aquifères, en moyenne de $0.09\text{ mgN.L}^{-1}.\text{an}^{-1}$ ($\sim 0.4\text{ mgNO}_3.\text{L}^{-1}.\text{an}^{-1}$). Cependant les volumes des formations géologiques sont très différents. On retiendra donc plutôt une augmentation de l'ordre de $0.21\text{ mgN.L}^{-1}.\text{an}^{-1}$ (soit $0.92\text{ mgNO}_3.\text{L}^{-1}.\text{an}^{-1}$) pour les eaux superficielles de l'Oligocène. Cette augmentation est très rapide. Par contre, dans la partie ouest du bassin, du fait de l'épaisseur de l'Eocène (100 m), les accroissements des concentrations en nitrates sont plus lents. Cependant, même dans ce secteur, les teneurs en nitrates de l'Eocène étaient supérieures à 4.5 mgN.L^{-1} ($20\text{ mgNO}_3.\text{L}^{-1}$) en 1996.

Pour finir, on retiendra qu'en moyenne sur la période 1991-1996, le flux de nitrates écoulés à la base de la zone racinaire ($4\,126\text{ tN.an}^{-1}$) est essentiellement exporté par les rivières ($1\,670\text{ tN.an}^{-1}$, soit 41 %), et stocké dans les aquifères ($1\,590\text{ tN.an}^{-1}$, soit 39 %). 20 % de ce flux est éliminé par dénitrification (800 tN.an^{-1}).

Bibliographie

- AESN (1974). *Les bassins de la Seine et des cours d'eau Normands - Eaux souterraines*, Volume Agence de l'eau Seine-Normandie, Nanterre, tome1, fasc. 4.
- Benoît, M., C. Bornerand, C. Mignolet, E. Bienaimé, R. Cosserat-Mangeot, J.-F. Mari, and J.-M. Trommenschlager (2000). Etude rétrospective des dynamiques agricoles dans le bassin de la Seine depuis les années 70. Technical report, PIREN SEINE.
- Beven, K. (1989). Changing ideas in hydrology. the case of physically-based model. *Journal of Hydrology* 105, 157–172.
- Brisson, N., B. Mary, D. Ripoche, M. Jeuffroy, F. Ruget, B. Nicoulaud, P. Gate, F. Devienne-Barret, R. Antonioletti, C. Durr, G. Richard, N. Beaudoin, S. Recous, X. Tayot, D. Plenet, P. Cellier, J. Machet, J. Meynard, and R. Delécolle (1998). Stics : a generic model for the simulation of crops and their water and nitrogen balances. 1- theory and parametrization applied to wheat and corn. *Agronomie* 18, 311–346.
- Even, S., N. Flipo, and S. Théry (2005). Développements autour des logiciels PROSE, version 5/CAWAQS - création d'une interface intégrée et couplage avec les SIG. Technical report, PIREN SEINE.
- Flipo, N. (2005). *Modélisation intégrée des transferts d'azote dans les aquifères et les rivières : Application au bassin du Grand Morin*. Ph. D. thesis, ENSMP.
- Flipo, N., S. Even, M. Poulin, and E. Ledoux (2004). Hydrological part of CAWAQS (catchment water quality simulator) : fitting on a small sedimentary basin. *Verh. Internat. Verein. Limnol. Proceedings de SIL 2004, Lahti 8-14 août 2004*. submitted.
- Flipo, N., M. Poulin, S. Even, E. Ledoux, C. Viavattene, and S. Théry (2004). Modélisation intégrée du bassin du Grand Morin - Description de la plate-forme STICS-NEWSAM-PROSE. Technical report, PIREN SEINE.
- Geovariances (2004). *Isatis Software Manual, 5th Edition*. Geovariances & Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris. 710 p.
- Gomez, E. (2002, décembre). *Modélisation intégrée du transfert de nitrate à l'échelle régionale dans un système hydrologique. Application au bassin de la Seine*. Ph. D. thesis, École Nationale Supérieure des Mines de Paris, Centre d'Informatique Géologique.
- Gomez, E., E. Ledoux, P. Viennot, C. Mignolet, M. Benoît, C. Bornerand, C. Schott, B. Mary, G. Billen, A. Ducharne, and D. Brunstein (2003). Un outil de modélisation intégrée du transfert des nitrates sur un système hydrologique: Application au bassin de la Seine. *La Houille Blanche* 3-2003, 38–45.
- ISMAP(1997, décembre). Synthèse des travaux des partenaires français. rapport final. Technical report, Projet EUREKA EU 479.
- Matheron, G. (1965). *Les variables régionalisées et leur estimation : une application de la théorie des fonctions aléatoires aux sciences de la nature*. Masson, Paris.
- Sebilo, M. (2003). *Utilisation du traçage isotopique naturel pour caractériser et quantifier les processus de nitrification et de dénitrification à l'échelle du réseau hydrographique de la Seine*. Ph. D. thesis, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI.

Sebilo, M., G. Billen, M. Grably, and A. Mariotti (2003). Isotopic composition of nitrate-nitrogen as a marker of riparian and benthic denitrification at the scale of the whole Seine river system. *Biogeochemistry* 63, 35–51.

Théry, S. and N. Flipo (2004). *Av-Xmaille2, mailleur pour NEWSAM*. <http://www.sisyphes.jussieu.fr/internet/piren/>.