

ÉCOLE DOCTORALE SST

UMR 6113 ISTO-Tours

THÈSE présentée par :

Sébastien RAYMOND

soutenue le : **31 janvier 2011**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université François – Rabelais de Tours**

Discipline/ Spécialité : **Sciences de la Terre**

**Incertitudes des flux transportés par les
rivières (Matière en suspension,
nutriments, sels dissous)**

**Vers un système expert d'optimisation des
méthodes de calcul**

Composition du jury:

Mme GASCUEL-ODOUX Chantal, Directrice de recherche, INRA Rennes

M. MAILHOT Alain, Professeur, INRS-ETE, Québec, Canada

M. MEYBECK Michel, Directeur de recherche, CNRS UPMC Paris VI

Mme MOATAR Florentina, Professeur, Université François – Rabelais de Tours

M. MOUCHEL Jean Marie, Professeur, UPMC, Université Paris VI

Mme TOURNOUD Marie Georges, Professeur, Université de Montpellier 2

Rapporteur

Examineur

Directeur de thèse

Directeur de thèse

Rapporteur

Examineur

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Mme Chantal Gascuel-Odoux et M. Jean-Marie Mouchel pour avoir accepté d'évaluer ce travail, ainsi que Mme Marie-Georges Tournoud pour l'intérêt qu'elle témoigne à ce travail en participant à mon jury de thèse. Je remercie également M. Alain Mailhot pour sa participation au jury mais également pour son encadrement et sa disponibilité au cours des quatre mois au sein de l'INRS. Je remercie également M. Manuel Sarraza et M. François Lamy pour le financement sans lequel je n'aurais pu réaliser cette thèse. Je tiens à remercier particulièrement Mme Florentina Moatar et M. Michel Meybeck pour m'avoir offert l'opportunité de réaliser cette thèse après des années d'interruption dans mes études. Leurs conseils, leurs disponibilités et leurs confiances auront tout bonnement changé ma vie. Pour cela je vous adresse un remerciement sincère et profond. Cette thèse m'a offert l'opportunité de travailler à Québec au sein de l'INRS, j'ai pu ainsi découvrir un environnement de travail très agréable et une aventure inoubliable. Je profite donc de cette occasion pour remercier Alain Mailhot, Guillaume Talbot, Patrick Gagnon, Alain Rousseau et Sébastien Tremblay pour leurs accueils, leurs sympathies et leurs disponibilités. Je remercie également M. P-F Staub et J. Audet pour leur collaboration sur une partie de ce travail. Puis vient ensuite tous les membres du laboratoire. Mes remerciements s'adressent tout d'abord à Vincent pour son aide sa bonne humeur et les bons moments et les fous rires dans le bureau, mais également Audrey (merci pour ta bonne humeur !!Tu tiens le bon bout courage), Caroline (il y aurait trop de remerciement à te dire ma caro !!), Nico (bon courage pour la fin !!Prépare toi la crue arrive !!), Eymerick (dit néné aka le médaillon ou le xus, pareil que caro, il n'y a pas assez de place pour te remercier de ces 3 années passées), Ana et Camille merci également pour votre accueil (c'est à mon tour de vous accueillir tous les 3), Jean-Paul (ta bonne humeur, tes parties de pétanque et BBQ vont me manquer mon J-P), Lauren, Isabelle et Valérie, qui ont partagé le quotidien du sous sols à mes côtés. Je remercie également tous les maîtres de conf', professeurs et personnels du laboratoire pour leurs sympathies, et plus particulièrement Sébastien, Stéphane « chalana » Rodrigues, Florent Mr. H., et Marc (alias l'AB de Savoie). Merci également à Florence sans qui il aurait été difficile de terminer et bonne continuation dans ta nouvelle carrière au laboratoire.

Mes remerciements vont également à tous mes amis qui m'ont soutenu pendant ces années : Roukin (mon chat noir préféré !!), Francky, Naman, Mat, Marius, Bob, Yo, Erwan, Stéphane et Poule dit Vincent. Un grand merci aussi aux membres du club des 5 : Romain, Seb, Beber et Pioche (titou ou mat) ainsi qu'aux petits nouveaux Paul et Noé, j'aurais pu vous mettre avec la famille mais je vous attends maintenant au-delà des océans.

Je remercie tout particulièrement mes parents, ma sœur et mes grands parents qui même s'ils n'ont pas toujours compris mes choix, m'ont toujours soutenu et ont toujours été présent pour moi. Promis, cette fois les études sont finies. Merci également de me soutenir dans mon projet futur qui n'est pas des moindres. Pour conclure je tiens à remercier Isabelle pour tout ce qu'elle a fait pour moi dans cette dernière ligne droite, ses encouragements, sa joie, son soutien m'ont permis de finir malgré les délais imposés. Encore un peu de patience, j'arrive.....

Merci également à Marie-Lou (notamment pour son aide en anglais) et Rosalie, pour leur gentillesse et de m'accepter au sein de leur famille.

Bref merci à vous tous, ces 3 années auront été une expérience scientifique et humaine inoubliable.

Résumé

La quantification des indicateurs de variabilité des concentrations et des flux pour comprendre les transferts de matière au sein des systèmes fluviaux est d'importance majeure pour l'étude de l'érosion chimique et mécanique, des transferts de carbone, de nutriments, de contaminants. Ces indicateurs permettent aussi de distinguer l'impact des activités humaines par rapport aux facteurs naturels et au changement climatique sur les exportations des bassins versants, de mesurer et réduire les apports fluviaux de contaminants et de nutriments à la mer (conventions OSPAR et Barcelone), de réduire les pesticides et des substances dangereuses, dans le cadre des SDAGE ou de la DCE.

Les flux, qui résultent du produit des concentrations par les débits, sont par nature obtenus à des pas de temps discrets : on ne dispose que de quelques pourcents des populations de flux journaliers qu'il convient d'interpoler pour les flux non mesurés. Ceci se pratique par des méthodes de calcul (22 méthodes recensées par Phillips et al., 1999) entachées d'erreurs, qui demeurent inconnues. Le problème de la quantification des flux est lié à la réponse temporelle complexe des concentrations en fonction de l'événement hydrologique qui dépend aussi des caractéristiques d'occupation du sol, des actions anthropiques (ex. régulation barrages). En France, les suivis de flux s'effectuent dans le cadre de la surveillance de la qualité des rivières, de façon discrète (de fréquence mensuelle, bi-trimestrielle,...). La question de l'évaluation se heurte donc au manque de données à résolution temporelle fine. Par contre on dispose souvent de chroniques mensuelles de qualité des eaux à long terme (20 à 30 ans) alors que les débits sont suivis en continu. L'estimation des flux sur la base des données de concentrations discrètes est donc un des problèmes majeurs posés aux hydrologues et aux ingénieurs en charge de la surveillance des milieux aquatiques. Les objectifs généraux de notre travail sont les suivants : i) développer des **indicateurs** de flux (eau, matériaux fluviaux) et leurs variabilités, ii) établir les **facteurs de contrôle** de ces indicateurs (hydrologiques, hydrochimique, sédimentologiques, anthropiques) pour chaque type de matériaux, iii) établir les **incertitudes** associées à chaque méthode de calcul des flux, iv) **relier ces incertitudes aux indicateurs** de variabilité, v) **optimiser les fréquences de suivis** en fonction d'incertitudes prédéfinies.

L'originalité de la thèse est de considérer des catégories de matériaux très divers (matières en suspension, nutriments dissous et totaux, ions dissous) pour des bassins couvrant une grande gamme de variabilité hydrologique et en testant 9 méthodes sélectionnées après une étude préliminaire comparative de 22 méthodes. Les incertitudes sont déterminées par des simulations de flux, à diverses fréquences, sur un ensemble de 2000 années- stations de chroniques journalières de débit et de concentration. Les publications antérieures sur le sujet, basées sur 10 fois moins de données, ne pouvaient pas combiner les méthodes avec les types de matériaux, les variabilités hydrologiques/hydrochimique/sédimentologique et les fréquences de surveillance.

Nous avons ainsi assemblé une très grande base de données, de concentrations et flux journaliers sur des bassins versants de nature très contrastée en France, Europe et Etats-Unis (taille 600 km² à 1 000 000 km²). A partir de ces données journalières, nous avons simulé à l'aide des tirages au sort de Monte Carlo, des suivis discrets à différents intervalles d'échantillonnage. Les flux ont été évalués par 9 méthodes classées en 5 groupes 1) méthodes de moyennes pondérées par les débits (DWC), 2) régression linéaire (IRC), 3) méthodes de régression segmentée au débit médian SRC₅₀, 4) méthodes de séparation d'hydrogrammes (HS et HSM), 5) méthode de distribution statistique des concentrations et des débits (DC), développée récemment par l'INRS ETE par Mailhot et al. (2008), testée sur un panel de 25 stations aux caractéristiques hydrologiques et hydrochimiques contrastées. Certaines de ces méthodes ont aussi été évaluées après avoir appliqué des facteurs de correction spécifiques, comme celle de Ferguson (DWC*, IRC* et SRC₅₀*). Pour chaque méthode de calcul, la comparaison des flux annuels estimés à partir des suivis discrets et des flux annuels de référence (calculés à partir des données journalières) permet d'évaluer les incertitudes en termes de biais (erreur systématique) et d'imprécision (dispersion des erreurs). Enfin, les incertitudes des différentes méthodes ont pu être étudiées en lien avec la variabilité hydrologique et hydrochimique ou sédimentologique des paramètres.

Deux métriques innovantes sont utilisées dans la thèse : (i) La variabilité hydrologique est caractérisée par l'**indicateur de durée des flux d'eau transportés en 2% du temps** pendant les plus forts débits ($W_{2\%}$). Les variabilités hydrochimique et sédimentologique sont caractérisées par l'**exposant tronqué (b_{50sup})** de la relation concentration – débit pour les plus forts débits (b_{50sup}).

Le coefficient b_{50sup} permet ainsi de différencier les types de matériaux en plusieurs catégories par leurs comportement lors de crues (dilué, stable, concentré) d'après les relations concentrations -débits en hautes eaux, qui transportent de 66 à 99.9% des flux, et non plus par leur nature chimiques ou biochimique. Pour les constituants hydrochimiques dilués (relation concentration débit négative, $b_{50sup} < -0.2$) ou stables avec les débits ($-0.2 < b_{50sup} < 0.2$) comme les ions dissous et certains nutriments, l'ensemble des méthodes sauf la méthode basée sur la séparation de l'hydrogramme (HS) permettent une estimation des flux annuels entre -20% et +20% avec un suivi mensuel. Si on considère les constituants concentrés qui présentent une augmentation modérée des concentrations avec les débits ($+0.2 < b_{50sup} < +0.8$), généralement le cas des nutriments totaux et des MES à certaines stations, toutes les méthodes testées avec facteurs de correction sont possibles avec une fréquence mensuelle. Lorsque les deux facteurs de contrôles des incertitudes sont élevés ($b_{50sup} > 0.8$ et $W_{2\%} > 15$)-cas des MES et des polluants associés dans des bassins de taille moyenne et/ou de régimes hydrologiques peu régulés ($W_{2\%} > 15\%$) - seules les méthodes de séparation d'hydrogramme modifiées (HSM) et basées sur la distribution statistique des concentrations (DC) sont utilisables, les autres méthodes sont recommandables dans ces conditions à des intervalles de surveillance plus élevés (fréquence hebdomadaire ou moins).

La méthode (DC) consiste à considérer la concentration d'un constituant issue d'une loi de probabilité caractérisée par des paramètres qui peuvent être estimés en fonction des débits et du jour dans l'année. En comparaison des autres méthodes, les incertitudes générées par DC sont relativement faible. Avec cette méthode, les flux de MES pour des bassins ayant des concentrations extrêmes sont moins biaisés grâce à un meilleur ajustement du modèle sur les forts débits. Même si les incertitudes sont parfois élevées, elle est l'une des méthodes les plus performantes pour évaluer le flux de MES.

La méthode des moyennes pondérées par les débits (DWC), largement utilisée par les gestionnaires et les scientifiques, a généré (Moatar et Meybeck, 2007) un abaque, initialement développé pour le cas des matières en suspensions et des nutriments non-dilués. Il a été ici révisé pour des éléments fortement dilués. L'emploi de cet abaque permet de déterminer quelle que soit le type de matériaux l'incertitude associée à la méthode pour une fréquence de suivi donné en fonction d'indicateurs disponibles à partir d'un suivi discret.

Cette thèse a aussi exploré les incertitudes sur le quantile annuel 90% des concentrations (C_{90}) en fonction de la fréquence de suivis pour le cas des nutriments. Une sélection de stations sur les tributaires du Lac Erie a été exploitée. Il s'agit d'évaluer l'incertitude du C_{90} en fonction du type de nutriments et de la fréquence de suivis, mais également d'estimer la probabilité de non-conformité du C_{90} par rapport à une valeur seuil (« Bon état- Mauvais état » comme c'est le cas dans le Système d'Evaluation de l'Etat des Eaux).

Enfin, une première application de la méthodologie mise en œuvre dans le cadre de cette thèse est présentée pour le cas des matières en suspension et des nitrates du réseau de qualité de l'eau du bassin de la Seine. Sur 279 stations disposant de mesures entre 1985 et 2002, les fréquences de suivis vont de bimensuelles à bi trimestrielles. Après spatialisation des indicateurs de variabilités, avec un suivi mensuel, il est recommandé pour estimer les flux de nitrate d'utiliser la méthode DWC dans plus de 95% des stations (biais $< \pm 10\%$ et une imprécision $< \pm 30\%$). Pour estimer le flux de MES il est par contre recommandé d'utiliser la méthode HSM ou SRC_{50}^* dans plus de 80% des stations (biais $< \pm 10\%$ et une imprécision $< \pm 30\%$) ou la méthode DWC à un intervalle d'au moins 7 jours. Sur quatre stations sélectionnées, les tendances sur les flux de nutriments depuis les années 1970 ont ainsi pu être déterminées par la méthode DWC compte tenu de leurs incertitudes.

En conclusion, les résultats de la thèse sont de deux ordres: (1) fondamental, avec la mise en relation des incertitudes avec les deux facteurs de contrôle – W_2 et b_{50} - qui caractérisent les variabilités des débits et des constituants, (2) appliqué, avec l'optimisation des suivis en terme de fréquences et durée de calcul des flux et la détermination des incertitudes sur les populations de flux déjà publiées.

Mots-clés : Incertitudes, flux, matière en suspension, nutriments, ions dissous, intervalle d'échantillonnage

Résumé en anglais

The quantification of the indicators of the concentrations and the discharge variability to understand the transfers of material within the river systems is a major importance for the study of the chemical and mechanical erosion, the transfers of carbon, nutrients, contaminants. These indicators also allow to distinguish the impact of the human activities with regard to the natural factors and to the climate change on the exports of basins, to measure and to reduce the river contributions of contaminants and nutrients to the sea (conventions OSPAR and Barcelona), to reduce pesticides and dangerous substances, within the framework of the SDAGE or of the DCE.

Fluxes, which result from the product of the concentrations by the discharge, are obtained by discrete surveys: we only have a few percents of the populations of daily fluxes which it should to interpolate for the not measured fluxes. This is realized by calculation methods (22 methods listed by Phillips et al., 1999) which undergoes errors, who remain unknown. The problem of the quantification of fluxes is linked to the complex temporal answer of the concentrations according to the hydrological event which also depends on characteristics of land use, on anthropological actions (eg regulation dams). In France, the surveys are made in a discrete way (of monthly, bi-quarterly intervals). The question of the evaluation thus collides with the lack of data with fine temporal resolution. On the other hand we often have monthly quality chronicles of long-term waters (20 - 30 years) with the continuous discharge. The estimation of fluxes based on discrete concentration data is thus one of major problems that the hydrologists and the engineers in charge of the surveillance have to overcome. The general objectives of our work are: i) to develop indicators of fluxes (water, river materials) and of their variabilities, ii) to identify the control factors of these indicators (hydrologics, hydrochemical, sédimentological, anthropological) for every type of materials, iii) to establish the uncertainties associated with each flux calculation method, iv) to link these uncertainties with the indicators of variability, v) to optimize the sampling intervals according to predefined target uncertainties.

The originality of the thesis is to consider categories of very diverse materials (suspended particulate matter, dissolved and total nutrients, and total dissolved solids) which cover a wide range of hydrological variability and by testing 9 methods selected after a comparative preliminary study of 22 methods. The uncertainties are determined by simulations of fluxes, with diverse sampling interval, on a set of 2000 stations-years of daily discharge and concentration. The previous publications on the topic, based on no more than 10% of the dataset used in this study, do not combine the methods with the types of materials, the hydrologic/hydrochemical/sédimentological variabilities and the sampling intervals.

We assembled a very large data base, concentrations and daily flows on very contrasted basins in France, Europe and the United States (from 600 km² to 1 000 000 km²). From these daily data, we generate, by Monte Carlo techniques, discrete surveys at various sampling intervals. Fluxes were estimated by 9 methods classified in 5 groups 1) methods of weighted mean concentrations and discharge (DWC), 2) linear regression (IRC), 3) linear regression segmented for the median discharge (SRC50), 4) methods based of hydrograph separation (HS and HSM), 5) method based on statistical distribution of the concentrations (DC), developed recently in the INRS-ETE by Mailhot et al. (2008), tested on a sample of 25 datasets with contrasted hydrological and hydrochemical characteristics. Some of these methods were also estimated by including correction factors, as Ferguson's (DWC *, IRC* and SRC50 *). For each calculation method, the comparison of the estimated annual fluxes and the annual reference fluxes (calculated from the daily data) enables to estimate the uncertainties in terms of bias (systematic error) and of imprecision (dispersion of the errors). Finally, the uncertainties of the various methods could be analyzed in relation with the hydrological and hydrochemical or sédimentological variability.

Two innovative metrics are used in the thesis: i) the hydrological variability is characterized by the duration indicator on the water fluxes transported in 2 % of time ($W_{2\%}$). The hydrochemical and sédimentological variabilities are characterized by the truncated exponent (b_{50sup}) of the concentration - discharge relation for the strongest discharge (b_{50sup}).

Then the coefficient b_{50sup} allows differentiating the types of materials in several categories depending on their behaviour during floods (diluted, stable, concentrated) according to the relations concentrations - discharge, which transport from 66 to 99.9 % of fluxes, and either by their chemical or biochemical nature. For the hydrochemical constituents diluted ($b_{50sup} < - 0.2$) or stable with the discharge ($0.2 < b_{50sup} < 0.2$) as the dissolved ions and nutrients, all the methods, except the method

based on the hydrograph separation (HS), allow an estimation of the annual fluxes between 20 % and 20 % with a monthly intervals. If we consider the concentrated constituents which display a moderate increase of the concentrations with the discharge ($0.2 < b_{50sup} < 0.8$), observed for total nutrients and SPM at few station, all the methods tested with correction factors are achievable with a monthly intervals. When both controls factors are raised ($b_{50sup} > 0.8$ and $W_2 \% > 15$) - case of SPM and pollutants associated in medium-sized basins and/or hydrological unregulated regimes ($W_2 \% > 15$ %) - only the methods HSM and based on the statistical distribution of the concentrations (DC) may be used, the other methods are advisable in these conditions with smaller sampling intervals (weekly or less).

The method (DC) consists in considering the concentration from a law of probability characterized by parameters which can be estimated according to the discharge and calendar day. By comparison with other methods, the uncertainties generated by DC are relatively low. With this method, the fluxes of SPM for stations with extreme concentrations are less biased due to a better adjustment of the model on the high discharge. Even if the uncertainties are sometimes raised, it is one of the most successful methods to estimate the SPM fluxes

The method of weighted mean concentrations and discharge (DWC), widely used by the environmental managers and the scientists, generated (Moatar and Meybeck, 2007) an error nomograph, initially developed for the SPM and non-diluted nutrients. It was here revised for diluted elements. The use of this nomograph enable to determine, whatever the type of material, the uncertainty for the method with a sampling intervals associated according to available indicators from a discrete surveys.

This thesis also investigated the uncertainties on the annual 90 % percentile of the concentrations (C_{90}) according to the sampling intervals for the nutrients. A selection of dataset on the Lake Erie was exploited. The uncertainty of C_{90} is estimated according to the type of nutrients and the sampling intervals, but also by determining the probability of nonconformity of C_{90} with regard to a threshold (" Good state Bad state " as it is the case in the System of Evaluation of the State of Waters).

Finally, a first application of the implemented methodology within the framework of this thesis is presented for the case of suspension materials and nitrates of the quality network of the water of the Seine River. Over 279 stations with measurements between 1985 and 2002, the sampling interval go from bi-monthly to bi-quarterly. After spatialization of the indicators of variabilities, with a monthly survey, it is recommended to estimate the fluxes of nitrate by means of the method DWC in more than 95 % of stations (bias $< \pm 5$ % and imprecision $< \pm 15$ %). To estimate the flux of SPM, it is instead recommended to use the method HSM or SRC_{50}^* in more than 80 % of stations (bias $< \pm 10$ % and imprecision $< \pm 30$ %) or the method DWC in an interval of at least 7 days. On four selected stations, the trends on the fluxes of nutrients since the 1970s could be determined by the method DWC considering their uncertainties. In conclusion, the results of the thesis are twofold: (1) fundamental, linking uncertainties with two control factors $-W_{2\%}$ and b_{50sup} - which characterize the discharge and concentration variability, (2) applied, with the optimization of the surveys as a function of sampling interval, duration of flux calculation and determination of uncertainties on the populations of fluxes already published.

Key-words: uncertainties, flux, suspended particulate matter, nutrients, total dissolved solids, sampling intervals

Table des matières

Remerciements	3
Résumé	5
Résumé en anglais	7
Table des matières	9
Liste des tableaux	13
Liste des figures	15
Liste des annexes	24
Introduction	25
PARTIE I Evaluation des flux : Etat de l'art, données et méthodologie	29
1. Evaluation des flux à partir de suivis discrets	31
1.1 Stratégies d'échantillonnage	33
1.2 Calcul des flux et de leurs incertitudes à partir de suivis discrets.....	35
1.2.1 Catégories de méthodes de calcul	35
1.2.2 Incertitudes associées aux méthodes de calculs	41
1.3 Les avancées du projet VARIFLUX	42
1.4 Synthèse	50
2 Sites, données et méthodologie	52
2.1 Caractéristiques générales des sites et données	52
2.1.1 Stations matières en suspension.....	52
2.1.2 Stations nutriments dissous et totaux.....	55
2.1.3 Stations sels dissous totaux	56
2.1.4 Stations du bassin de la Seine	58
2.1.5 Répartition de la base de données en fonction des indicateurs de variabilité utilisés	60
2.2 Méthodologie.....	62
2.2.1 Sélection des données (étapes 1 et 2)	63
2.2.2 Détermination des indicateurs de variabilité (étape 3)	63
2.3 Simulation des suivis discrets pour des intervalles d'échantillonnage de 3 à 30 jours (étape 4).....	64
2.3.1 Description des méthodes de calculs (étape 5).....	65
2.3.2 Détermination des incertitudes sur les flux (étapes 7 et 8).....	72
2.3.3 Analyse et comparaison des performances des méthodes de calcul (étapes 9 et 10) ...	73
2.3.4 Influence de la durée du calcul des flux (étape 6 bis)	75
2.3.5 Optimisation des méthodes de calcul des flux	75
PARTIE II : Evaluation et intercomparaison des performances des méthodes de calculs des flux de matières (MES, SDT, nutriments dissous et totaux)	77
3. Analyse des incertitudes générées par les méthodes basées sur les moyennes (DWC, DWC*)	79
3.1 Distribution des incertitudes pour un intervalle d'échantillonnage mensuel de surveillance par type de matériaux : Méthode DWC	79

3.1.1.	Incertitudes interannuelles sur les flux annuels de MES	80
3.1.2	Erreurs annuelles sur le flux annuel de MES pour deux rivières contrastées	82
3.1.3	Incertitudes interannuelles sur les flux annuels de nutriments.....	83
3.1.4	Erreurs annuelles sur les flux annuels de nutriments pour deux rivières contrastées	85
3.1.5	Incertitudes interannuelles sur les flux annuels de sels dissous totaux (SDT).	87
3.1.6	Erreurs annuelles sur les flux annuels de sels dissous totaux pour deux rivières contrastées	88
3.1.7	Relation entre biais et imprécisions générés par la méthode DWC pour les différents paramètres de qualité de l'eau.	90
3.2.	Ajout du facteur de correction de Beale : DWC^*	91
3.2.1	Cas des Matières en suspension.....	91
3.2.2	Cas des Nutriments.	92
3.2.3	Cas des Sels Dissous Totaux.....	94
3.2.4	Synthèse sur le facteur de correction de Beale (<i>Beale ratio estimator</i>).	96
3.3.	Relation avec les indicateurs de variabilité et exploitation de l'abaque $M_{2\%}$	98
3.3.1	Indicateur des flux de matière ($M_{2\%}$).....	98
3.3.2	Indicateur des flux d'eau ($W_{2\%}$).....	99
3.3.3	Indicateur de variabilité hydrochimique (b_{50sup})	100
3.3.4	Exploitation des abaques en fonction de $M_{2\%}$, $W_{2\%}$ et b_{50sup}	100
3.3.5	Influence des types de relation C-Q (Concentration-Débit).....	102
3.4.	Influence de l'intervalle d'échantillonnage sur l'estimation des flux par les méthodes DWC et DWC^*	103
3.5.	Influence de la durée du calcul des flux.....	106
3.5.1	Flux de MES.	106
3.5.2	Flux de nutriments dissous	107
3.5.3	Durée du calcul des flux de sels dissous totaux (SDT).	109
3.6.	Usage optimal des méthodes basées sur les moyennes (DWC et DWC^*).	110
4.	Analyse des incertitudes générées par les méthodes d'extrapolation (IRC, IRC^*, SRC_{50}, SRC_{50}^*)	113
4.1	Distribution des incertitudes pour un intervalle d'échantillonnage mensuel de surveillance par type de matériaux (méthode IRC)	114
4.1.1	Incertitudes interannuelles sur les flux annuels de MES.....	114
4.1.2	Erreurs annuelles sur les flux annuels de MES pour deux rivières contrastées	117
4.1.3	Incertitudes interannuelles sur les flux annuels de Nutriments	118
4.1.4	Erreurs annuelles sur les flux annuels de nutriments pour deux rivières contrastées	119
4.1.5	Incertitudes interannuelles sur les flux annuels de sels dissous totaux	121
4.1.6	Erreurs annuelles sur les flux annuels de SDT pour deux rivières contrastées.....	122
4.2	Apport de la segmentation au débit médian (méthode SRC_{50}).....	124
4.3	Apport de la correction de Ferguson (méthodes IRC^* et SRC_{50}^*).....	125
4.4	Relation avec les indicateurs de variabilité	128

4.4.1	Indicateur de durée des flux de matière ($M_{2\%}$)	128
4.4.2	Indicateur de durée des flux d'eau ($W_{2\%}$)	130
4.4.3	Indicateur de variabilité hydrochimique (b_{50sup})	131
4.4.4	Influence des types de relations C-Q.....	132
4.5	Influence de l'intervalle d'échantillonnage sur l'estimation des flux par les méthodes de régression (IRC, IRC*, SRC ₅₀ et SRC ₅₀ *)	134
4.6	Usage optimal des méthodes de régression (IRC, IRC*, SRC ₅₀ , SRC ₅₀ *)	135
5	Analyse des incertitudes générées par les méthodes basées sur les séparations d'hydrogramme (HS et HSM)	139
5.1	Distribution des incertitudes pour un intervalle d'échantillonnage mensuel de surveillance par type de matériaux (Méthode HS).....	139
5.1.1	Incertitudes interannuelles sur les flux annuels de MES	140
5.1.2	Erreurs annuelles sur les flux annuels de MES pour deux rivières contrastées	142
5.1.3	Incertitudes interannuelles sur les flux annuels de Nutriments	143
5.1.4	Erreurs annuelles sur les flux annuels de nutriments pour deux rivières contrastées. .	145
5.1.5	Incertitudes interannuelles sur les flux annuels de sels dissous totaux	147
5.1.6	Erreurs annuelles sur les flux annuels de SDT pour deux rivières contrastées.....	149
5.2	Apport du module quadratique dépendant du ruissellement	150
5.2.1	Incertitudes interannuelles sur les flux annuels de MES générées par HSM.....	151
5.2.2	Erreurs annuelles sur les flux annuels de MES par HSM pour deux rivières contrastées	152
5.2.3	Incertitudes interannuelles sur les flux annuels de nutriments générées par HSM	153
5.2.4	Erreurs annuelles sur les flux annuels de nutriments par HSM pour deux rivières contrastées	154
5.2.5	Incertitudes interannuelles sur les flux annuels de SDT générées par HSM	156
5.2.6	Erreurs annuelles sur les flux annuels de SDT par HSM pour deux rivières contrastées... ..	157
5.3	Relation avec les indicateurs de variabilité	158
5.3.1	Indicateur de durée des flux de matière ($M_{2\%}$)	158
5.3.2	Indicateur de durée des flux d'eau ($W_{2\%}$)	159
5.3.3	Indicateur de variabilité hydrochimique (b_{50sup})	160
5.3.4	Influence des types de relation C-Q	161
5.4	Influence de l'intervalle d'échantillonnage sur l'estimation des flux par les méthodes HS et HSM	162
5.5	Usage optimal des méthodes basées sur la séparation d'hydrogramme (HS, HSM)	163
6	Synthèse comparative des méthodes de calculs	166
6.1	Comparaison des performances de six méthodes de calculs	167
6.1.1	Sels dissous totaux.....	168
6.1.2	Nutriments dissous	168
6.1.3	Nutriments totaux.....	168

6.1.4	Matière en suspension.....	169
6.2	Performances comparées de la méthode DC.....	169
6.2.2	Biais interannuels.....	170
6.2.3	Biais annuels.....	171
6.3	Les bases d'un système expert.....	172
6.3.1	Variabilité du flux de matière ($M_{2\%}$).....	172
6.3.2	Variabilité du flux d'eau et des concentrations ($W_{2\%}$ et b_{50sup})	173
6.3.3	Influence de la fréquence d'échantillonnage	174
6.3.4	Vers un système expert, pour une méthode (DWC) et plusieurs fréquences	177
6.3.5	Vers un système expert, pour une fréquence de prélèvements mensuelle et plusieurs méthodes	Erreur ! Signet non défini.
PARTIE III : Incertitudes sur les Quantiles 90% des concentrations		181
7	Incertitudes sur l'attribution de l'état physico-chimique des cours d'eau par le quantile 90% des concentrations	183
7.1	Contexte et objectifs de l'étude.....	183
7.2	Méthodologie.....	184
7.3	Analyse statistique des distributions des C_{90sim} et leurs incertitudes.....	188
7.4	Taux de non-conformité entre classes simulées et classes de référence.	190
7.5	Prédiction du taux global de non-conformité associé à une valeur particulière de C_{90sim} ..	191
7.5.1	Identification des gammes d'indices SEQ Eau associées à des taux de non-conformité supérieurs à 10%.	192
7.5.2	Prédiction du Taux Global de non-conformité associé à une classe de Qualité SEQ Eau.	194
PARTIE IV : Utilisation du système expert.....		197
8	Application au réseau de « qualité » du bassin de la Seine	199
8.1	Caractérisation de la variabilité hydrologique et géochimique des stations sur le réseau qualité du bassin de la Seine	199
8.2	Spatialisation des indicateurs $W_{2\%}$ et b_{50sup}	200
8.3	Incertitudes sur les flux annuels de nitrate et de MES par la méthode DWC à un intervalle d'échantillonnage mensuel.....	201
8.4	Intervalle d'échantillonnage optimal : Méthode DWC	203
8.5	Méthode optimale (intervalle d'échantillonnage mensuel).....	204
8.6	Analyse des tendances sur les flux de nitrates et de MES depuis les années 1971.....	206
8.7	Comparaison des flux estimés avec données journalières et mensuelles	208
Conclusion et Perspectives.....		211
Résumé		292
Résumé en anglais		292

Liste des tableaux

Tableau 1-1: Différentes classes d'hystérésis dans les relations MES-débit et leurs interprétations ..	34
Tableau 1-2: Récapitulatif des 22 méthodes employées par Phillips et al. (1999)	36
Tableau 1-3: Inventaire des travaux scientifiques sur les incertitudes associées aux méthodes de calculs des flux en fonction du nombre de stations et du nombre de matériaux étudiés.	42
Tableau 2-1 : Caractéristiques générales des stations MES	54
Tableau 2-2 : Caractéristiques générales des stations nutriments	56
Tableau 2-3 : Caractéristiques générales des stations SDT	58
Tableau 2-4 : Répartition et effectif pour chaque classe - $W_{2\%}$ / b_{50sup} - des stations sélectionnées ...	60
Tableau 2-5 : Répartition des effectifs par types de relation C-Q en fonction du débit médian.....	61
Tableau 2-6 : Répartition des effectifs par classes de $W_{2\%}$ - b_{50sup}	61
Tableau 2-7 : Description des distributions des modèles de moyennes et de coefficient de variation utilisés dans la méthode DC	70
Tableau 2-8 : Récapitulatif des méthodes testées et acronymes associés	72
Tableau 3-1: Incertitudes interannuelles sur les flux de MES générées par la méthode DWC à un intervalle d'échantillonnage mensuel	81
Tableau 3-2 : Incertitudes interannuelles sur les flux de nutriments générés par la méthode DWC pour un intervalle d'échantillonnage mensuel.	84
Tableau 3-3: Incertitudes interannuelles sur les flux de SDT générés par la méthode DWC à un intervalle d'échantillonnage mensuel	88
Tableau 3-4 : Incertitudes interannuelles sur les flux de MES générés par la méthode DWC* pour un intervalle d'échantillonnage mensuel.	91
Tableau 3-5 : Incertitudes interannuelles sur les flux annuels de nutriments générées par la méthode DWC* pour un intervalle d'échantillonnage mensuel.....	93
Tableau 3-6 : Incertitudes interannuelles sur les flux de SDT générées par la méthode DWC* à un intervalle d'échantillonnage mensuel.	95
Tableau 3-7 : Récapitulatif des impacts, du facteur de correction de Beale (DWC*) sur le biais et l'imprécision, en fonction des matériaux	97
Tableau 3-8 : Récapitulatif de l'influence des types de relation C-Q sur les incertitudes générées par la méthode DWC	103
Tableau 3-9 : Conditions d'utilisation des méthodes DWC et DWC* pour l'estimation des flux annuels quelle que soit le type de matériaux, en fonction des indicateurs de variabilité $W_{2\%}$ et b_{50sup} (30, 15, 7, 3 = intervalle d'échantillonnage acceptable en jours)	111
Tableau 4-1 : Incertitudes interannuelles sur les flux de MES générées par la méthode IRC à un intervalle d'échantillonnage mensuel	115
Tableau 4-2: Incertitudes interannuelles sur les flux de nutriments générées par la méthode IRC à un intervalle d'échantillonnage mensuel	119
Tableau 4-3: Incertitudes interannuelles sur les flux de SDT générées par la méthode IRC à un intervalle d'échantillonnage mensuel	122

Tableau 4-4: Récapitulatif des améliorations ou dégradations sur le biais et l'imprécision par la segmentation au débit médian (SR_{50}) en fonction des matériaux.....	125
Tableau 4-5: Récapitulatif des améliorations ou dégradations sur le biais et l'imprécision par le facteur de correction de Ferguson (IRC^* et SR_{50}^*) en fonction des matériaux.....	128
Tableau 4-6: Récapitulatif de l'influence des types de relation C-Q sur les incertitudes générées par les méthodes IRC et SR_{50}^*	134
Tableau 4-7: Condition d'utilisation des méthodes de régression (IRC, IRC^* , SR_{50} , SR_{50}^*) en fonction des indicateurs de variabilité $W_{2\%}$ et b_{50sup} (30, 15, 7, 3 = intervalle d'échantillonnage acceptable en jours).....	136
Tableau 5-1: Incertitudes interannuelles sur les flux de MES générées par la méthode HS à un intervalle d'échantillonnage mensuel.	141
Tableau 5-2: Incertitudes interannuelles sur les flux de nutriments générées par la méthode HS à un intervalle d'échantillonnage mensuel	145
Tableau 5-3: Incertitudes interannuelles sur les flux de SDT générées par la méthode HS à un intervalle d'échantillonnage mensuel	148
Tableau 5-4: Incertitudes interannuelles sur le flux de MES générées par la méthode HSM à un intervalle d'échantillonnage mensuel.	152
Tableau 5-5: Incertitudes interannuelles des flux de nutriments générées par la méthode HSM à un intervalle d'échantillonnage mensuel.	154
Tableau 5-6: Incertitudes interannuelles sur les flux de SDT générées par la méthode HSM à un intervalle d'échantillonnage mensuel	156
Tableau 5-7: Récapitulatif de l'influence des types de relation C-Q sur les incertitudes générées par la méthode HSM	161
Tableau 5-8: Condition d'utilisation des méthodes HS et HSM en fonction des indicateurs de variabilité $W_{2\%}$ et b_{50sup} (30, 15, 7, 3 = intervalle d'échantillonnage acceptable en jours)	164
Tableau 7-1: Classification SEQ-Eau et correspondance entre indice, couleur et qualité.....	184
Tableau 7-2 : Classe, indice et seuil de qualité pour les nutriments.....	185
Tableau 7-3: Moyenne des biais annuels (%) et des imprécisions annuelles (%) pour l'ensemble des stations et des nutriments testés, à un intervalle d'échantillonnage mensuel	189
Tableau 8-1 : Répartition et effectif pour chaque classe de la matrice de variabilité - $W_{2\%}$ / b_{50sup} - des stations sélectionnées.....	199
Tableau 8-2 : Méthodes recommandées à un intervalle d'échantillonnage mensuel pour estimer les flux de NO_3 et MES sur les stations (> 500km ²) du bassin de la Seine	205

Liste des figures

Figure 1-1: Exemple de chronique des concentrations, débits et flux pour une année : a) cas idéal avec données à haute résolution temporelle (journalière) ; b) cas réel avec données discrètes à un intervalle mensuel.	32
Figure 1-2 : Incertitudes des 22 méthodes de calcul des flux annuels de MES testée par Phillips et al. (1999) pour la rivière Ouse (3 315 km ² , Angleterre) en considérant des suivis hebdomadaires et mensuels : a) biais, défini comme étant la médiane (e50) des erreurs relatives ; b) l'imprécision définie ici comme étant la différence des erreurs maximales et minimales. M1 à M12 : Méthodes de régression ; M13 à M21 : méthodes basées sur des estimateurs de moyennes de concentrations ou des flux. (d'après les résultats de Phillips et al., 1999, dans Moatar et al., 2007).....	37
Figure 1-3: Régression logarithmique concentrations- débits.....	38
Figure 1-4: Représentation des données servant à calculer les flux à partir des méthodes de moyenne, Ci, Qi, Qj, avec ici i=1 à 12 ; valeurs mensuelles.	39
Figure 1-5: Comparaison des erreurs sur les flux annuels de MES simulés pour la Garonne et la Nivelle en fonction de la fréquence d'échantillonnage (nombre d'échantillons par mois). Les nombres d'échantillons sont sur une échelle logarithmique (Coynel, 2005).....	43
Figure 1-6 : Distributions statistiques de l'erreur sur les flux annuels estimés par des simulations de sous échantillonnage de la base de données sur la Bléone (2001-2003). Pour chaque stratégie d'échantillonnage, la distribution des erreurs est présentée pour les trois années de mesures. Les pointillés représentent la limite d'erreur à $\pm 20\%$ (Mano, 2008)	43
Figure 1-7: Comparaison des gammes d'erreurs sur les flux annuels de nutriments générées par six méthodes de calcul à un intervalle d'échantillonnage discret pour la Loire à Orléans : a) nitrate-N; b) orthophosphate-P; c) phosphore total ; d) phosphore particulaire. (Moatar et Meybeck, 2005)	44
Figure 1-8. Histogrammes des erreurs des méthodes de calcul des flux, M1, M2, M3 et M5 pour les flux de nitrates de l'Elorn (1992/1993) (d'après Moatar et al., 2007)	45
Figure 1-9 : Courbes de durée des flux de MES pour quelques rivières françaises : a) 100 à 1 000 km ² ; b) 1 000 à 10 000 km ² ; c) 10 000 à 100 000 km ² (tiré de Mano et al., 2006).....	45
Figure 1-10: Exemple de flux d'eau et de matière sur une double échelle de probabilités : a) rivière Maumee à Waterville (Ohio, USA) pour les chlorures, nitrate, phosphate, azote Kjeldahl, phosphore total et MES ; b) flux d'eau et de MES pour la rivière Eel (Californie, USA), la rivière Delaware (New Jersey, USA), l'Oise et la Somme (France) (d'après Moatar et al., 2010).....	46
Figure 1-11 : Abaque des incertitudes des flux annuels de MES (méthode de la concentration moyenne pondérée par les débits) : a) déciles inférieurs et supérieurs des erreurs relatives pour différents intervalles de suivis : 3, 5, 7,..., 30 jours ; b) biais pour différents intervalles de suivis (a1 et a2 = limites imposées de précision à $\pm 20\%$; b1 et b1= limites imposées de biais à - 1 et -2% ; d'après Moatar et al., 2006).....	47

Figure 1-12 : Abaques élaborés à partir de neuf rivières bretonnes (12 à 252 km ²) permettant de calculer la fréquence minimale de mesure de la teneur en nitrate à respecter en fonction de l'indicateur de durée des flux d'eau, $W_{2\%}$, pour des objectifs cibles d'incertitudes (d'après Birgand et al., 2010)	48
Figure 1-13 : Représentation des neuf typologies décrites par la segmentation au débit médian (Q_{50}) (Meybeck et Moatar, 2010).....	49
Figure 1-14 : Distribution des exposants b_{50sup} par type de matériaux (Meybeck et Moatar, 2010)	50
Figure 2-1 : Localisation des stations MES issues de la base de données USGS.....	52
Figure 2-2 : Localisation des stations nutriments issues de la base de données des tributaires du Lac Erié	55
Figure 2-3 : Localisation des stations SDT issues de la base de données USGS	57
Figure 2-4 : Stations de qualité et hydrométriques utilisées sur le bassin de la Seine : a) ensemble du bassin avec les fréquences d'échantillonnage associées ; b) zoom sur les stations de qualité et hydrométriques utilisées pour l'analyse des tendances ainsi que l'emplacement des stations d'épuration.	60
Figure 2-5 : Démarche scientifique générale pour l'étude des flux de polluants	62
Figure 2-6 : Exemple d'un échantillonnage discret à un intervalle d'échantillonnage mensuel sur une année.....	64
Figure 2-7: Evolution des quantiles des erreurs sur les flux annuels de MES (e_{10} , e_{50} , e_{90} , valeurs interannuelles) pour la rivière Grand en fonction de l'intervalle d'échantillonnage (d , jours) et le nombre de tirages au sort ($p = 50, 100, 500, 1000$) (Moatar et Meybeck, 2007).....	65
Figure 2-8: Régressions linéaires pour les valeurs en dessous et au dessus du débit médian avec le pourcentage du flux d'eau et de matière pour 50% du temps (d'après Meybeck et Moatar, 2010).....	67
Figure 2-9: Détermination du biais et de l'imprécision à l'échelle interannuelle	73
Figure 2-10: Evaluation des incertitudes : a) comparaison des erreurs annuelles pour une méthode, une station et un paramètre ; b) comparaison interstations des erreurs interannuelles pour une méthode et un paramètres ; c) comparaison des performances des méthodes à partir des erreurs interannuelles interstations ; d) comparaison des erreurs interannuelles pour une station, et une méthode pour des matériaux différents, e) erreurs sur les flux interannuels pour des durées de calcul de 1, 3, 6 et 10 ans.....	74
Figure 3-1: Distribution des biais interannuels sur les flux annuels pour la méthode DWC pour toutes les stations à un intervalle d'échantillonnage mensuel : a) SDT ; b) nutriments dissous ; c) nutriments totaux ; d) MES.	80
Figure 3-2: Erreurs annuelles sur l'estimation des flux annuels de MES générés par la méthode DWC à un intervalle d'échantillonnage mensuel : a) station Oise à Méry (échelle de -60% à 100%); b) station Redwood à Burkburnett (échelle de -100% à 150%).....	83
Figure 3-3: Erreurs annuelles sur l'estimation des flux annuels de nitrates générés par la méthode DWC à un intervalle d'échantillonnage mensuel : a) station de Scioto à Chilicothe (échelle de -50% à 30%) ; b) station Grand à Painesville, OH (échelle de -80% à 80%).	86

Figure 3-4: Erreurs annuelles sur l'estimation des flux annuels de phosphore total générés par la méthode DWC à un intervalle d'échantillonnage mensuel : a) station Scioto à Chillicothe (échelle de -30% à 30%) ; b) station Grand à Painesville, OH (échelle de -80% à 80%)..	87
Figure 3-5: Erreurs annuelles sur l'estimation des flux annuels de sels dissous totaux générées par la méthode DWC pour un intervalle d'échantillonnage mensuel : a) station Colorado à Lees Ferry (échelle de -2% à 3%) ; b) station Canadian à Amarillo (échelle de -40% à 120%) .	89
Figure 3-6 : Biais interannuels vs imprécisions interannuelles pour toutes les stations et les matériaux	90
Figure 3-7 : Distribution par classe de biais et d'imprécisions de l'impact du facteur de correction de Beale (DWC*) à un intervalle d'échantillonnage mensuel pour l'estimation du flux de MES	92
Figure 3-8: Distribution par classe d'améliorations ou dégradations des biais et des imprécisions du facteur de correction de Beale (DWC*) à un intervalle d'échantillonnage mensuel pour l'estimation du flux de nutriments	94
Figure 3-9: Distribution par classe d'améliorations ou de dégradations des biais et des imprécisions du facteur de correction de Beale (DWC*) à un intervalle d'échantillonnage mensuel pour l'estimation du flux de SDT	96
Figure 3-10 : Imprécisions interannuelles en fonction des biais interannuels générés par les méthodes DWC et DWC* à un intervalle d'échantillonnage mensuel.....	97
Figure 3-11: Biais (a) et imprécisions (b) interannuels générés par la méthode DWC à un intervalle d'échantillonnage mensuel en fonction de $M_{2\%}$	98
Figure 3-12: Biais (a) et imprécisions (b) générés par la méthode DWC pour un intervalle d'échantillonnage mensuel en fonction du $W_{2\%}$	99
Figure 3-13: Biais et imprécisions générés par la méthode DWC à un intervalle d'échantillonnage mensuel en fonction du b_{50sup}	100
Figure 3-14: Biais générés sur l'estimation des flux de MES et nutriments par la méthode DWC par rapport aux biais générés par l'abaque $M_{2\%}$	101
Figure 3-15: Représentation du biais généré par la méthode DWC en fonction du biais généré par l'abaque avec le $W_{2\%}$ et le b_{50sup} , pour les MES et les nutriments concentrés.	102
Figure 3-16: Distribution des biais et des imprécisions pour l'ensemble des stations et types de matériaux en fonction de la typologie C-Q (cf figure 1-10) pour un intervalle d'échantillonnage mensuel par la méthode DWC	103
Figure 3-17: Biais interannuels sur l'estimation des flux de MES en fonction de l'intervalle d'échantillonnage pour les méthodes DWC et DWC*	104
Figure 3-18: Biais interannuels sur l'estimation des flux de MES pour la station Marne à Neuilly en fonction de l'intervalle d'échantillonnage pour les méthodes DWC et DWC*	104
Figure 3-19: Biais interannuels sur l'estimation des flux de MES pour la station Mad à Arcata en fonction de l'intervalle d'échantillonnage pour les méthodes DWC et DWC*	105
Figure 3-20 : Biais interannuels pour toutes les stations par classes de b_{50sup} en fonction de l'intervalle d'échantillonnage.....	106

Figure 3-21: Biais et imprécisions sur l'estimation des flux de MES pour la rivière Seine à Choisy pour une durée de calcul des flux de 1, 3, 6 et 10 ans (DWC) en fonction de l'intervalle d'échantillonnage.....	107
Figure 3-22: Biais et imprécisions sur l'estimation des flux d'ammoniaque pour la rivière Oise à Méry pour une durée de calcul de 1, 3, 6 et 10 ans (méthode DWC) en fonction de l'intervalle d'échantillonnage.....	108
Figure 3-23: Biais et imprécisions sur l'estimation des flux de nitrate pour la Marne à Neuilly pour une durée de 1, 3, 6 et 10 ans (méthode DWC) en fonction de l'intervalle d'échantillonnage.	108
Figure 3-24: Biais et imprécisions sur l'estimation des flux de SDT pour la rivière Marne à Neuilly pour une durée de 1, 3, 6 et 10 ans (méthode DWC) en fonction de l'intervalle d'échantillonnage.....	109
Figure 3-25: Distributions des erreurs annuelles sur les flux annuels générés par la méthode DWC à un intervalle d'échantillonnage mensuel par classe de $W_{2\%}$ et b_{50sup}	112
Figure 4-1 : Distribution des biais interannuels à un intervalle d'échantillonnage mensuel pour l'ensemble des stations sur l'estimation du flux de SDT, nutriments dissous, nutriments totaux et MES par la méthode IRC.....	114
Figure 4-2 : Représentation d'une régression sur l'ensemble des couples C-Q de la base de données journalières et d'une régression sur une simulation d'échantillonnage à un intervalle mensuel (120 couples C-Q) par la méthode IRC (exemple de la rivière Paria à Leesferry).	116
Figure 4-3 : Distribution des erreurs annuelles des flux de MES calculés par la méthode IRC à un intervalle d'échantillonnage mensuel pour deux stations aux caractéristiques contrastées : a) Oise à Méry (échelle de -80% à 80%), b) Redwood à Burkburnett (échelle de 0 à -80%).	117
Figure 4-4 : Représentation des régressions de la relation C-Q pour les MES à un intervalle d'échantillonnage mensuel pour deux années contrastées sur la rivière Oise à Méry : a) intégralité, b) année sèche, c) année humide	118
Figure 4-5 : Distribution des erreurs annuelles sur l'estimation du flux annuel de phosphore dissous par la méthode IRC à un intervalle d'échantillonnage mensuel pour deux stations aux caractéristiques contrastées : a) Scioto à Chilicothe, OH (échelle de -50% à 30%) ; b) Grand à Painesville, OH (échelle de -80% à 80%).	120
Figure 4-6: Distribution des erreurs annuelles sur l'estimation du flux annuel de phosphore total par la méthode IRC à un intervalle d'échantillonnage mensuel pour deux stations aux caractéristiques contrastées : a) Scioto à Chilicothe, OH (échelle de -35% à 15%) ; b) Grand à Painesville, OH (échelle de -70% à -10%)	121
Figure 4-7: Distribution des erreurs annuelles sur l'estimation du flux annuel de SDT par la méthode IRC à un intervalle d'échantillonnage mensuel pour deux stations aux caractéristiques contrastées : a) Gunisson à Grand junction, CO (échelle de -12% à 10%), b) Redwood à Burkburnett, TX (échelle de -30% à 30%).	123

Figure 4-8: Distribution des améliorations et dégradations des biais et des imprécisions apportées par la segmentation (méthode SRC_{50}) sur l'estimation du flux : a) MES ; b) nutriments ; c) SDT ; par rapport à la méthode IRC à un intervalle d'échantillonnage mensuel.	124
Figure 4-9: Distribution des améliorations ou dégradations des biais et imprécisions apportées par la correction de Ferguson (méthode IRC^*) sur l'estimation du flux de à un intervalle d'échantillonnage mensuel par rapport à la méthode IRC : a) MES ; b) Nutriments ; c) SDT.	126
Figure 4-10: Distribution des améliorations ou dégradations des biais et imprécisions apportées par la correction de Ferguson (SRC_{50}^*) sur l'estimation du flux à un intervalle d'échantillonnage mensuel par rapport à la méthode SRC_{50} : a) MES ; b) Nutriments ; c) SDT.	127
Figure 4-11: Biais et imprécisions générés par la méthode IRC à un intervalle d'échantillonnage mensuel en fonction du $M_{2\%}$	128
Figure 4-12: Biais et imprécisions générés par la méthode SRC_{50}^* à un intervalle d'échantillonnage mensuel en fonction de la valeur de $M_{2\%}$	129
Figure 4-13: Biais et imprécisions générés par la méthode IRC à un intervalle d'échantillonnage mensuel en fonction du $W_{2\%}$	130
Figure 4-14: Biais et imprécisions générés par la méthode SRC_{50}^* à un intervalle d'échantillonnage mensuel en fonction du $W_{2\%}$	130
Figure 4-15: Biais et imprécisions interannuelles sur l'estimation du flux annuel de MES, SDT, nutriments dissous et totaux par la méthode IRC en fonction du b_{50sup} à un intervalle d'échantillonnage mensuel pour l'ensemble des stations.	131
Figure 4-16: Biais et imprécisions interannuelles sur l'estimation du flux annuel de MES, SDT, nutriments dissous et totaux par la méthode SRC_{50}^* en fonction du b_{50sup} à un intervalle d'échantillonnage mensuel, pour l'ensemble des stations.	132
Figure 4-17 : Distribution des biais et des imprécisions de la méthode IRC pour l'ensemble des stations et des types de matériaux en fonction de la typologie C-Q (cf figure 1-10) à un intervalle d'échantillonnage mensuel.	133
Figure 4-18: Distribution des biais et des imprécisions de la méthode SRC_{50}^* pour l'ensemble des stations et des types de matériaux en fonction de la typologie C-Q à un intervalle d'échantillonnage mensuel.	133
Figure 4-19: Distribution de la médiane des biais interannuels sur l'estimation du flux annuel de MES pour les quatre méthodes (IRC, IRC^* , SRC_{50} , SRC_{50}^*) en fonction de l'intervalle d'échantillonnage.....	134
Figure 4-20: Distribution des biais interannuels sur l'estimation du flux annuel de MES pour deux stations contrastées par les méthodes de régression en fonction de l'intervalle d'échantillonnage : a) rivière Seine à Choisy, b) rivière Mad à Arcata (CA)	135
Figure 4-21: Distribution des erreurs annuelles générées par la méthode IRC^* à un intervalle d'échantillonnage mensuel en fonction des classes de $W_{2\%}$ et b_{50sup}	137
Figure 4-22: Distribution des erreurs annuelles générées par la méthode SRC_{50}^* à un intervalle d'échantillonnage mensuel en fonction des classes de $W_{2\%}$ et b_{50sup}	137

Figure 5-1: Distribution des biais interannuels de la méthode HS sur l'estimation du flux de SDT, nutriments dissous, nutriments totaux et MES à un intervalle d'échantillonnage mensuel pour l'ensemble des stations.....	140
Figure 5-2 : Biais interannuels sur les flux annuels de MES générés par la méthode HS à un intervalle d'échantillonnage mensuel en fonction du BFI.....	142
Figure 5-3: Distribution des erreurs annuelles sur le flux de MES par la méthode HS à un intervalle d'échantillonnage mensuel pour deux stations contrastées : a) Oise à Méry (échelle de -60% à 20%) ; b) Redwood à Burkburnett, TX (échelle de -120% à 120%)	143
Figure 5-4: Courbe de dilution de l'ammonium pour la station Oise	144
Figure 5-5: Distribution des erreurs annuelles sur le flux de phosphore dissous générées par la méthode HS à un intervalle d'échantillonnage mensuel pour deux stations contrastées, a) Scioto à Chilicothe (échelle de -20% à 60%), b) Grand à Painesville (échelle de -50% à 300%).	146
Figure 5-6: Distribution des erreurs annuelles sur le flux de phosphore total générées par la méthode HS à un intervalle d'échantillonnage mensuel pour deux stations contrastées : a) Scioto à Chilicothe (échelle de -20% à 30%) ; b) Grand à Painesville (échelle de -60% à 0%).	147
Figure 5-7: Débits, concentrations simulées et de référence pour les SDT sur la rivière Dolores à Cisco pour l'année 1952 à un intervalle d'échantillonnage mensuel.	148
Figure 5-8: Biais interannuels sur les flux annuels de SDT générés par la méthode HS à un intervalle d'échantillonnage mensuel en fonction du BFI.....	149
Figure 5-9: Distributions des erreurs annuelles sur le flux de SDT générées par la méthode HS à un intervalle d'échantillonnage mensuel pour deux stations contrastées : a) Gunisson à Grand Junction, CO (échelle de -10% à 50%) ; b) Redwood à Burkburnett (échelle de -120% à 100%)	150
Figure 5-10: Distribution des biais interannuels sur l'estimation du flux de SDT, nutriments dissous, nutriments totaux et MES par la méthode HSM à un intervalle d'échantillonnage mensuel pour l'ensemble des stations.....	151
Figure 5-11: Distribution des erreurs annuelles sur les flux de MES par la méthode HSM à un intervalle d'échantillonnage mensuel pour deux stations contrastées : a) Oise à Méry (échelle de -50% à 80%) ; b) Redwood à Burkburnett (échelle de -60% à 160%).	153
Figure 5-12: Distribution des erreurs annuelles sur le flux de phosphore dissous par la méthode HSM à un intervalle d'échantillonnage mensuel pour deux stations contrastées : a) Scioto à Chilicothe (échelle de -40% à 40%) ; b) Grand à Painesville (échelle de -100% à 200%).	155
Figure 5-13: Distribution des erreurs annuelles sur le flux de phosphore total par la méthode HSM à un intervalle d'échantillonnage mensuel pour deux stations contrastées : a) Scioto à Chilicothe (échelle de -20% à 30%) ; b) Grand à Painesville (échelle de -50% à 60%).	155
Figure 5-14: Distribution des erreurs annuelles sur le flux annuel de SDT par la méthode HSM à un intervalle d'échantillonnage mensuel pour deux stations contrastées, a) Gunisson à Grand	

Junction, CO (échelle de -40% à 40%) ; b) Redwood à Burkburnett, (TX) (échelle de -120% à 100%).	157
Figure 5-15 : Biais et imprécisions interannuels pour tous les types de matériaux, générés par la méthode HSM à un intervalle d'échantillonnage mensuel en fonction du $M_{2\%}$	158
Figure 5-16 : Biais et imprécisions interannuels pour tous les types de matériaux générés par la méthode HSM à un intervalle d'échantillonnage mensuel en fonction du $W_{2\%}$	159
Figure 5-17 : Biais et imprécisions interannuels pour tous les types de matériaux générés par la méthode HSM à un intervalle d'échantillonnage mensuel en fonction du b_{50sup}	160
Figure 5-18 : Distribution des biais et des imprécisions interannuels générés par la méthode HSM à un intervalle d'échantillonnage mensuel pour l'ensemble des stations et des matériaux en fonction des types de relation C-Q.	161
Figure 5-19: Distribution de la médiane des biais et des imprécisions interannuels sur les flux de MES par les méthodes HS et HSM en fonction de l'intervalle d'échantillonnage.	162
Figure 5-20: Distribution des biais interannuels sur l'estimation du flux annuel de MES pour deux stations contrastées par les méthodes HS et HSM à un intervalle d'échantillonnage mensuel : a et c) rivière Seine à Choisy, b et d) rivière Mad à Arcata.	163
Figure 5-21: Distribution des erreurs annuelles générées par la méthode HSM à un intervalle d'échantillonnage mensuel en fonction des classes de $W_{2\%}$ et b_{50sup}	164
Figure 6-1 : Distribution comparée des incertitudes interannuelles-interstations, pour quatre types de matériaux fluviaux, à une fréquence mensuelle, pour huit méthodes de calculs : a) biais = e_{50} ; b) imprécisions = $e_{90} - e_{10}$; c) Erreur quadratique moyenne (RMSE)	167
Figure 6-2 : Comparaisons des biais interannuels entre la méthode DC et a) IRC* ; b) SRC ₅₀ * ; c) DWC et d) HSM pour tous les jeux de données (échantillonnage mensuel)	170
Figure 6-3 : Index cumulative de comparaison k pour les biais annuels (méthodes DC vs. HSM) en fonction du : a) $W_{2\%}$; b) biais annuels pour les stations avec $W_{2\%} > 20\%$ à un échantillonnage mensuel (jeux de données MES)	171
Figure 6-4 : Distribution des incertitudes interannuelles par gamme de $M_{2\%}$ pour quatre méthodes : DWC, IRC*, SRC ₅₀ * et HSM, à une fréquence mensuelle : a) biais ; b) imprécisions	173
Figure 6-5 : Distribution des incertitudes interannuelles par gamme de $W_{2\%}$ et b_{50sup} pour la méthode DWC, IRC*, SRC ₅₀ * et HSM à un intervalle d'échantillonnage mensuel: a) biais et b) imprécision	174
Figure 6-6 : Influence de la fréquence d'échantillonnage sur les biais et imprécisions sur les flux annuels par classe de b_{50sup} pour la méthode DWC : Toutes les stations et les types de matériaux (n=120) a) médiane des biais, b) médiane des imprécisions	175
Figure 6-7 : Dispersion interannuelle (tous les jeux de données) pour: a) Mensuelle (axe-x) vs. bimensuelle (axe-y) ; b) bimensuelle (axe-x) vs. Hebdomadaire (axe-y) et moyenne des dispersions annuelles (tous les jeux de données) pour : c) mensuelle (axe-x) vs. bimensuelle (axe-y) ; d) bimensuelle (axe-x) vs. hebdomadaire (axe-y)	176

Figure 6-8 : Valeurs de biais interannuels sur la station Seine à Choisy générées par la méthode DWC à une fréquence de suivis mensuelle au sein de la matrice définie par $W_{2\%}$ et b_{50sup}	177
Figure 6-9 : Fréquence optimale d'utilisation de la méthode DWC au sein de la matrice définie par $W_{2\%}$ et b_{50sup}	178
Figure 6-10 : Conditions optimales d'utilisation de différentes méthodes de calcul à une fréquence mensuelle au sein de la matrice définie par $W_{2\%}$ et b_{50sup}	179
Figure 7-1 : Méthodologie utilisée sur le travail du quantile 90% des concentrations	184
Figure 7-2 : Histogramme de répartition de 50 valeurs simulées de C_{90sim}	186
Figure 7-3 : Probabilité de mauvaise attribution déclassante pour une mesure à la valeur c_0	187
Figure 7-4 : Variations du C_{90ref} et des C_{90sim} pour une station pour chacun des quatre nutriments .	188
Figure 7-5 : Distribution des incertitudes annuelles (biais, imprécisions, RMSE) pour trois intervalles d'échantillonnage (mensuel, bimensuel, hebdomadaire) sur l'estimation du C_{90} pour les nutriments	190
Figure 7-6: Taux de non conformité pour le phosphore total à un intervalle mensuel sur la rivière Raisan (USA, Ohio).	190
Figure 7-7 : Probabilité de déclassement-surclassement, une station pour chaque nutriment aux trois intervalles d'échantillonnage (mensuel, bimensuel, hebdomadaire).....	192
Figure 7-8 : Zoom sur la zone de transition entre Vert et Jaune (Bon état/Mauvais état) et définition de l'indice 10%.....	192
Figure 7-9: Valeur des gammes à risque de déclassement et de surclassement au seuil de transition Vert-Jaune correspondant au « Bon Etat » écologique (Γ_{12}) pour le phosphore total à trois intervalles d'échantillonnage	193
Figure 7-10 : Valeur des gammes à risque de déclassement et de surclassement au seuil de transition Vert-Jaune correspondant au « Bon Etat » écologique (Γ_{12}) pour un intervalle mensuel et pour les quatre nutriments.....	193
Figure 7-11: Probabilité globale de déclassement et surclassement associés aux classes vert (a et b) et jaune (c et d) selon l'intervalle d'échantillonnage pour les nitrates (a et c) et le phosphore total (b et d).....	195
Figure 8-1: Spatialisation de l'indicateur du flux d'eau ($W_{2\%}$) pour les stations du bassin de la Seine drainant des superficies supérieures à 500 km ²	200
Figure 8-2: Spatialisation de l'exposant (b_{50sup}) de la relation C-Q pour les stations du bassin de la Seine (superficies des bassins > 500 km ²) : a) nitrates, b) MES	201
Figure 8-3 : Spatialisation des incertitudes sur les flux de nitrates estimés par la méthode DWC à partir d'un suivi mensuel : a) biais ; b) imprécisions.	202
Figure 8-4 : Spatialisation des incertitudes des flux de MES par la méthode DWC à un intervalle mensuel : a) biais ; b) imprécisions	202
Figure 8-5: Spatialisation des intervalles d'échantillonnage par la méthode DWC pour estimer les flux (avec des biais $\leq \pm 10\%$ et des imprécisions $\leq \pm 30\%$) : a) nitrate, b) MES	203

Figure 8-6: Spatialisation des méthodes recommandées à un intervalle d'échantillonnage mensuel pour estimer les flux annuels: a) nitrate, b) MES	204
Figure 8-7 : Flux annuels de nitrate calculés par la méthode DWC pour quatre stations du bassin de la Seine en fonction des débits spécifiques avec les incertitudes calculées par l'abaque (Moatar et al., 2006) ; (intervalle mensuel, période de 1970 à 1989 et de 1990 à 2009). 206	206
Figure 8-8 : Flux annuels de MES calculés par la méthode HSM pour quatre stations du bassin de la Seine en fonction des débits spécifiques avec les incertitudes définies par le système expert (intervalle mensuel, période de 1970 à 1989 et de 1990 à 2009)......	207
Figure 8-9 : Flux annuels de nitrate calculés par la méthode DWC avec les incertitudes calculées par l'abaque et sur les flux annuels de MES calculés par la méthode HSM avec les incertitudes définies par le système expert en fonction des débits spécifiques pour la Seine à Pose (intervalle bimensuel, période de 1971 à 1989 et de 1990 à 2009).	208
Figure 8-10 : Distribution des flux annuels de MES générés par la méthode HSM à partir des simulations et des mesures effectuées sur l'Oise à Conflans-Sainte-Honorine à un intervalle mensuel et du flux annuel de référence calculé à partir de la base de données journalières	209
Figure 8-11 : Flux annuels de MES et leurs erreurs : distribution des erreurs annuelles et interannuelles générées par HSM et DWC. Mesures effectuées à un intervalle mensuel (Oise à Conflans-Sainte-Honorine, 1995-2004)	210

Liste des annexes

Annexe 1 : Description des méthodes de calcul : flux de nitrate et de MES pour la Seine à Choisy .	230
Annexe 2 : Incertitudes interannuelles générées par la méthode IRC* pour les trois types de matériaux à un intervalle d'échantillonnage mensuel.....	240
Annexe 3 : Incertitudes interannuelles générées par la méthode SRC ₅₀ pour les trois types de matériaux à un intervalle d'échantillonnage mensuel.....	242
Annexe 4 : Incertitudes interannuelles générées par la méthode SRC ₅₀ * pour les trois types de matériaux à un intervalle d'échantillonnage mensuel.....	244
Annexe 5: Publications	246

Introduction

Les flux de polluants transportés par les fleuves et les rivières sont étudiés depuis longtemps puisque Forel (1886) calcule déjà les apports du Rhône au Lac Léman sur la base d'un suivi régulier. En France, cette préoccupation date du début des années 1990, car c'est en 1992 que la première étude Inter-Agences est réalisée (Meybeck, Pasco, Ragu, Etude Interagence n°28) et en 1995 que l'institut français de l'environnement (IFEN) organise plusieurs séminaires sur la question. Il s'en suivra une automatisation du calcul des flux de nutriments aux stations « qualité » gérées par les Agences de l'Eau.

En France et en Europe, l'amélioration des traitements urbains et industriels dans les stations d'épuration ont permis d'observer ces dernières années une réduction des rejets de polluants. La diminution de certains polluants, comme le phosphore, s'observe donc principalement pour des sources ponctuelles. D'autres, comme les nitrates et les pesticides, sont issus d'une pollution diffuse d'origine agricole qui reste difficile à maîtriser.

Ainsi pour analyser les tendances sur les apports de polluants, différents descripteurs sont à disposition comme les concentrations moyennes, les concentrations maximales, le quantile 90% des concentrations et les flux. La quantification des indicateurs de variabilité des concentrations et des flux pour comprendre les transferts de matière au sein des systèmes fluviaux est d'importance majeure pour l'étude de l'érosion chimique et mécanique, des transferts de carbone, de nutriments, de contaminants. Ces indicateurs permettent aussi de distinguer l'impact des activités humaines par rapport aux facteurs naturels et au changement climatique sur les exportations des bassins versants, de mesurer et réduire les apports fluviaux de contaminants et de nutriments à la mer (conventions OSPAR et Barcelone), de réduire les pesticides et des substances dangereuses, dans le cadre des SDAGE ou de la directive cadre européenne (DCE).

Des programmes de suivi des concentrations et des flux sont donc engagés afin de surveiller l'état de qualité de plusieurs paramètres : phosphore, nitrate, matière en suspension. Ainsi, en mars 1998, est entrée en vigueur la convention pour la prévention de la pollution de l'Atlantique du Nord Est (OSPAR) qui vise à protéger le milieu marin. OSPAR requiert d'établir avec exactitude les flux de polluants annuels amenés par les continents, rivières, eaux souterraines, apports directs et recommande des méthodes de calculs des flux.

L'analyse de la variabilité temporelle au sein du milieu fluvial dépend des moyens techniques et financiers à disposition car la plus grande partie des analyses est réalisée à un moment défini. Seules quelques variables peuvent être suivies en continu (par exemple la température, pH, conductivité). La majorité de l'information est discontinue avec une résolution temporelle faible, la plupart du temps mensuelle. A partir de cette information, on s'attache à déterminer les cycles, les tendances, avec la variabilité hydrologique qui est connue généralement de façon continue. Les flux, qui résultent du produit des concentrations par les débits, sont, par nature, obtenus à des pas de temps discrets : on

ne dispose que de quelques pourcents des populations de flux journaliers qu'il convient d'interpoler pour les flux non mesurés. Le problème de la quantification des flux est lié à la réponse temporelle complexe des concentrations en fonction de l'événement hydrologique qui dépend aussi des caractéristiques d'occupation du sol et des actions anthropiques (ex. régulation barrages). Ces estimations de flux sont entachées d'incertitudes provenant de multiples sources: i) la représentativité spatiale des mesures (l'échantillon est-il représentatif de toute la section mouillée ?) ii) la représentativité temporelle (variation sub-journalières des concentrations, fréquence de prélèvement adaptée ?) ; iii) la précision de l'analyse des concentrations et des débits, iv) la variabilité des concentrations et des débits, v) l'incertitude sur les méthodes de calcul des flux.

Cependant les incertitudes résultant des calculs de flux à partir d'un suivi discontinu, n'étaient pas pris en compte en France. Ceci a été la spécificité du programme Variflux (2004-2008) soutenu par le programme ECCO/CNRS et suivi par le projet Variqual dans lequel s'inscrit cette thèse. Le projet Variqual vise à étudier la variabilité temporelle de la qualité des eaux fluviales à des résolutions temporelles emboîtées, l'analyse se portant ici au niveau des métriques et des incertitudes.

Les incertitudes ne se limitent pas à l'estimation des flux car à l'heure de la définition des réseaux de surveillance dans le cadre de la directive cadre européenne (DCE) (Roche et al., 2005), il devient essentiel de cerner la fiabilité des évaluations de types SEEE (Système d'Evaluation de l'Etat des Eaux) ; nouvelle version de l'ancien système d'évaluation de la qualité des eaux SEQ-Eau. Le SEQ-Eau préconisait de synthétiser les mesures par station, généralement mensuelle, par des descripteurs statistiques simples tels que la moyenne arithmétique ou le quantile 90% des concentrations (MEDD et Agence de l'eau, 2003).

Une transcription de la DCE pour les évaluateurs français de la qualité de l'eau est donnée dans la circulaire DCE 2005/12 du Ministère de l'Ecologie et du Développement durable. Celui-ci précise la définition du « bon état » des eaux et des valeurs seuils mise au point sous l'égide de l'Office Nationale de l'Eau et des Milieux Aquatiques (ONEMA). Cette circulaire stipule notamment l'emploi du quantile 90% annuel pour la détermination de l'état physico-chimique des masses d'eau. Elle prescrit également l'utilisation d'un ancien seuil SEQ-Eau « vert-jaune » pour définir la limite du « bon état ».

Les banques de données mise en place pour une surveillance du milieu aquatique comportent maintenant une quantité d'informations importante pour des milliers de stations ainsi que des chroniques temporelles depuis une quarantaine d'années pour certaines d'entre elles. Ces données doivent donc être analysées, mais elles sont souvent discontinues, ce qui pose des problèmes méthodologiques pour leur exploitation.

L'objectif général de cette thèse est d'établir les incertitudes sur les flux, de les relier à des indicateurs de variabilité hydrologique, hydrochimique et hydrosédimentaire, d'optimiser la surveillance des réseaux de qualité des eaux et d'établir les performances des méthodes de calcul des flux. Pour cela, on se base sur un très grand nombre de données à haute fréquence (journalières) regroupant des bassins versant de taille moyenne à grande (600 à 1 000 000 km²) et ceci pour différents types de matériaux (sels dissous, matières en suspension, nutriments dissous et totaux).

Le mémoire comporte quatre parties :

- 1^{ère} partie, Etat de l'art et Méthodologie : Elle se compose d'un chapitre décrivant la façon d'évaluer les flux à partir de suivis discrets et d'un chapitre introduisant en détail la démarche scientifique pour déterminer les incertitudes sur les flux de matières ainsi que les données utilisées.
- 2^{ème} partie, Evaluation des flux et leurs incertitudes : Elle se compose de 3 chapitres regroupant chacun une catégorie de méthodes particulières avec pour objectifs d'analyser : (i) les incertitudes en fonction du type de matériaux ; (ii) l'apport du facteur de correction et de la troncature dans le cas des méthodes de régression ; (iii) l'influence de la durée de calcul des flux ; (iv) l'influence de la fréquence d'échantillonnage ; (v) l'optimisation de la surveillance de la qualité de l'eau. Le chapitre 3 aborde l'étude des performances des méthodes basées sur les moyennes des concentrations pondérées par les débits. Le chapitre 4 porte sur les performances des méthodes basées sur les régressions linéaires concentrations-débits. Le chapitre 5 analyse les performances des méthodes de régressions (linéaire ou non) basées sur une séparation d'hydrogramme. Un 6^{ème} chapitre présente deux articles soumis dans les revues *Journal of Hydrology* et *Hydrological Processes* respectivement : le 1^{er} est une synthèse comparative des huit méthodes de calcul décrites précédemment, le 2^{ème} est une évaluation d'une méthode basée sur la distribution statistique des concentrations, développée récemment au sein de l'Institut National de la Recherche Scientifique, Eau Terre Environnement (INRS-ETE, Canada).
- 3^{ème} partie, Analyse des incertitudes sur les déciles supérieurs, $C_{90\%}$, des concentrations à l'échelle annuelle : Dans ce 7^{ème} chapitre, les incertitudes sur l'attribution de l'état de qualité physico-chimique des cours d'eau par le quantile 90% des concentrations en fonction de la fréquence de suivi, sont quantifiées pour les nutriments dissous et totaux.
- 4^{ème} partie, Application au réseau de suivi « qualité » du bassin de la Seine : Dans ce dernier chapitre, sont analysées les incertitudes des flux annuels de nitrates et de matières en suspension obtenus sur les suivis de l'Agence de l'Eau Seine Normandie, puis les fréquences optimales pour une méthode de calcul spécifique. Enfin une analyse des tendances sur les flux annuels des deux mêmes constituants, compte tenu de leurs incertitudes, est ensuite réalisée sur une sélection de cinq stations des rivières Seine, Marne et Oise.

PARTIE I

Evaluation des flux : Etat de l'art, données et méthodologie

1. Evaluation des flux à partir de suivis discrets

De manière théorique, le flux de matière cumulé (dissoute ou en suspension) transporté pendant une période de temps (entre t_1 et t_2), se détermine par intégration dans le temps des flux instantanés. Ce dernier est évalué par intégration sur la section transversale (S) des produits " vitesses $v(x,y,t)$ et concentrations $c(x,y,t)$ mesurées en tout point de la transversale " :

$$Flux_{t_1}^{t_2} = \int_{t_1}^{t_2} Flux(t) dt \text{ et } Flux(t) = \int_S v(x,y,t) * c(x,y,t) dS$$

Différentes approximations sont réalisées afin de calculer ce flux. Une première approximation est réalisée sachant que l'hypothèse d'une connaissance parfaite des fonctions $v(x,y,t)$ et $c(x,y,t)$ en tout point de la section est irréaliste. Cependant des moyens technologiques plus performants essayent de combler ces lacunes. Ainsi pour quantifier le flux de matière en suspension, plusieurs auteurs évaluent actuellement la technique de l'Acoustic Doppler Current Profile (ADCP) qui enregistre l'intensité de rétrodiffusion acoustique renvoyé par les particules (Jugari Tiron et al., 2009). Cette intensité est un indicateur acceptable des concentrations de MES (Gartner, 2004 ; Dinehart et Bureau, 2005 ; Kostaschuk et al., 2005). Cependant les méthodes de calibration pour convertir cette intensité de rétrodiffusion en concentration de MES requiert d'importante campagne d'échantillonnage (Rotaru et al., 2006). Même si une calibration entre les données de rétrodiffusion et les concentrations est réalisée, des écarts allant jusqu'à 30% peuvent apparaître dus à différents facteurs comme la température de l'eau, le mode de mesure, du dispositif acoustique lui-même ainsi que des propriétés des sédiments (granulométrie, concentration). Malgré tout, en raison de limitations techniques, le nombre d'échantillons n'est pas assez élevé pour bien comprendre les raisons de ces écarts (Jugari Tiron et al., 2009).

Dans ces conditions, on pose donc:

$$\int_S v(x,y,t) * c(x,y,t) dS = \overline{C(t)} * Q(t)$$

où $\overline{C(t)}$ représente la concentration moyenne sur la section au moment t et $Q(t)$ est le débit enregistré au même moment, généralement par l'intermédiaire d'un capteur de niveau et d'une courbe de tarage.

Une deuxième approximation est liée à la concentration moyenne sur la section $\overline{C(t)}$ qui est le plus souvent la concentration en un point quelconque de la section. On formule l'hypothèse d'uniformité spatiale des concentrations et de représentativité spatiale de la concentration mesurée en un point. De fortes incertitudes peuvent être liées à la nature de la mesure des concentrations (directe ou indirecte), notamment pour les matières en suspension où l'on peut utiliser une mesure de turbidité

(Birgand et al., 2004). Et enfin la troisième approximation, est liée à la connaissance des grandeurs C et Q seulement pour des mesures à intervalles discrets, que nous supposons réguliers (Δt). Dans cette thèse, on évalue les incertitudes liées à cette dernière approximation :

$$Flux_{t_1}^{t_2} = \int_{t_1}^{t_2} C(t) Q(t) dt \approx \Delta t * \sum (Q_i C_i)$$

L'intervalle Δt doit être choisi assez petit pour que les quantités Q_i et C_i puissent être raisonnablement considérées comme constantes durant cet intervalle. Dans le cas idéal, on aurait donc des débits et des concentrations en continu nous permettant de calculer également les flux en continu (figure 1- 1a).

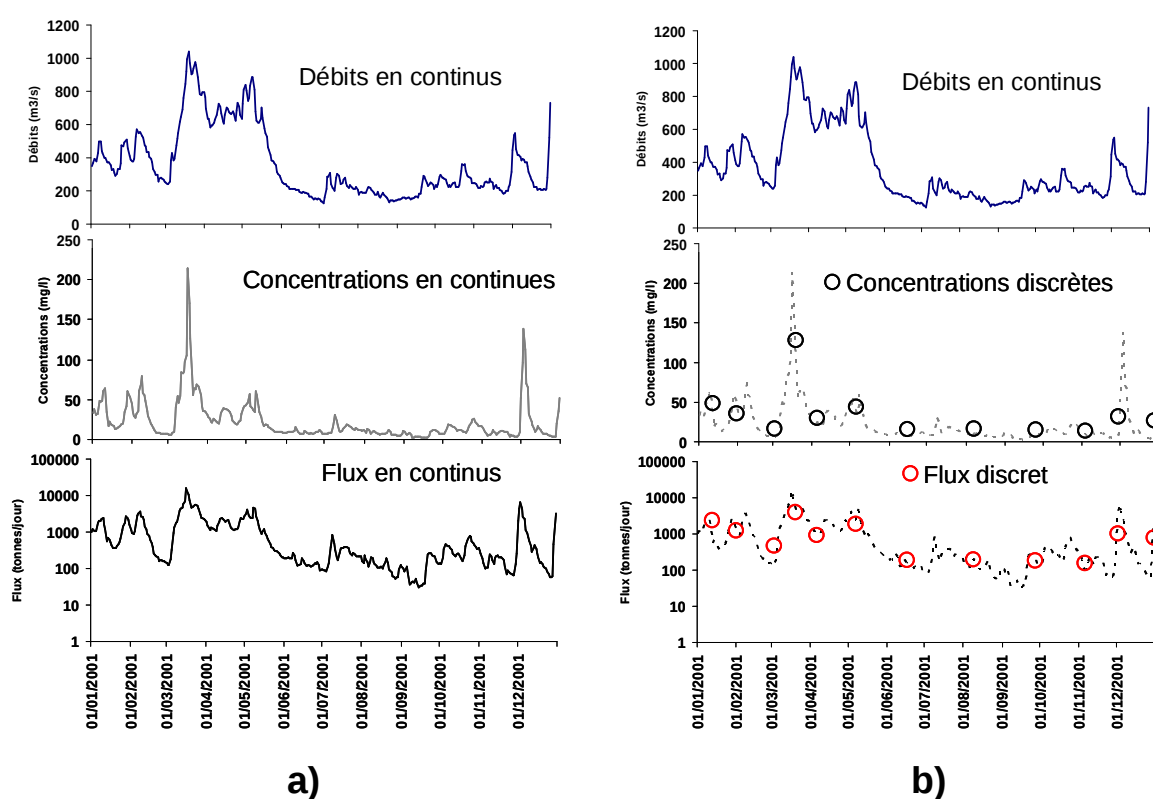


Figure 1-1: Exemple de chronique des concentrations, débits et flux pour une année : a) cas idéal avec données à haute résolution temporelle (journalière) ; b) cas réel avec données discrètes à un intervalle mensuel.

Cependant, pour des raisons techniques et économiques, les mesures de concentration sont toujours moins denses que celles de débit. Les flux sont donc estimés à partir de mesures discrètes de concentrations et des débits en continu (figure 1- 1b). Le choix d'une méthode de calcul performante devient donc primordial pour estimer au mieux les flux annuels.

Ces approximations ainsi que les modalités de réalisation des mesures de concentrations et débits représentent des sources potentielles d'erreurs dans le calcul des flux. Les flux de matières présentent des variabilités liées aux concentrations et aux débits, qui n'ont pas vraiment été exploré par manque de chroniques à haute résolution temporelle. Dans la plupart des cas, les suivis sont au

mieux saisonniers, l'échelle spatiale et le nombre de traceurs sont privilégiés plutôt que les variations temporelles fines.

Afin de réduire les erreurs liées à ce manque de données, différentes stratégies d'échantillonnage ont été mis en place.

1.1 Stratégies d'échantillonnage

Pour acquérir les mesures de concentrations et de débits afin d'estimer au mieux les flux de matériaux, diverses stratégies d'échantillonnage sont mises en œuvre en fonction de la variabilité hydrologique, d'autant plus grande que la taille du bassin est petite et des constituants. Ainsi on peut distinguer un échantillonnage régulier, d'un échantillonnage stratifié (Meybeck et al., 1992, 1993) et un échantillonnage composite (Shih et al., 1994 ; Birgand et al., 2010)

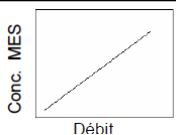
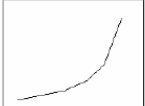
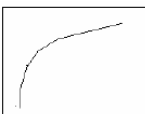
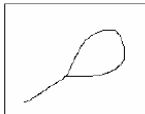
L'échantillonnage régulier consiste à collecter manuellement des échantillons à des intervalles fixes. Plusieurs études, notamment sur le transport des matières en suspension, ont utilisé une large gamme de fréquence d'échantillonnage, avec des intervalles mensuels (Martins et Probst, 1990, sur les grands fleuves africains : Niger, Congo ; Brunet et Astin, 1999, sur le bassin de l'Adour : 16 773 km² ; Holmes et al., 2002, pour 19 rivières arctique ; les Agences de l'Eau), hebdomadaires (Tappin et al., 2003, dans l'estuaire Humber en Angleterre : 24 000 km²) et journaliers (Audry et al., 2004, sur le bassin de la Garonne : 51 500 km²). Cependant, dans beaucoup de rivières, une grande part de la charge annuelle peut être charriée en seulement 5 à 10 jours surtout pour les matières en suspension (Meade et Parker, 1985 ; Meybeck, 2001). Une estimation correcte du flux de MES est donc difficile à réaliser (Walling, 1977 ; Syvitski et Morehead, 1999 ; Serrat et al., 2001). Bien que beaucoup d'études soulignent le problème de la qualité de l'estimation des flux de MES (Meybeck et al., 1993 ; Guyot et al., 1999 ; Ludwig et Probst, 1998), la quantification des erreurs liée à un échantillonnage inadapté a été très peu documentée (Walling et Webb, 1981 ; De Vries et Klavers, 1994 ; Robertson et Roerish, 1999 ; Horowitz, 2003 ; Coynel et al., 2004).

L'échantillonnage stratifié consiste à prélever à des moments privilégiés. Il peut ainsi se dérouler comme une collecte manuelle incluant des périodes déterminées (échantillon mensuel ou bimensuel), complétée par de multiples échantillons prélevés lors de plus forts débits. C'est ce qui a notamment été fait lors du *Nonpoint Programm* conduit par l'United State Geological Surveys (USGS) dans le district du Wisconsin (Graczyk et al., 1993). Typiquement lors de ce programme, une collecte de 100 à 200 échantillons par an est réalisée pour des bassins de taille inférieure à 100 km².

Une alternative à ces deux stratégies consiste à réaliser un échantillonnage à une fréquence fixe, complété par seulement quelques prélèvements pendant les crues (Robertson et Roerish, 1999). C'est le principe utilisé par le *National Water Quality Assessment Program* (NAWQA ; Hirsch et al., 1991). L'échantillonnage mené à l'échelle des Etats-Unis par l'USGS permet de collecter à une période fixe (généralement mensuel) et de compléter par quatre à huit échantillons par an, pendant les fortes crues (Gilliom et al., 1995). L'échantillonnage stratifié en crue est devenu assez répandu surtout dans les petits bassins très réactifs, suite aux nombreuses études sur le comportement des concentrations (C) et des débits en crue (Q). Des modèles de relation C-Q ont été mis en évidence

dans la littérature pour des événements de crue spécifiques, comme par exemple l'hystérésis des concentrations de matières en suspension (Williams, 1989) (tableau 1-1) et peuvent être basées sur des variations du second ordre de type concave ou convexe (Asselman, 2000 ; Crowder et al., 2007).

Tableau 1-1: Différentes classes d'hystérésis dans les relations MES-débit et leurs interprétations

Type de relation	Illustrations	Descriptions
Rectiligne		-Crue de transport des matériaux (Jansson, 2002) -Matériaux désolidarisés des berges et déjà érodés (Lenzi et Lorenzo, 2000) -Après des crues où les particules fines sont parties (Hudson, 2003) -Arrivée contenue de matériaux selon débit et granulométrie (Hudson, 2003)
Curviligne convexe		
Curviligne concave		
Boucle horaire: orthograde		-Remise en suspension puis érosion et dilution (Jansson, 2002, Picouet et al, 2003) -Epuisement du stock de sédiment (Lenzi et Lorenzo, 2000, Jansson, 2002)) -Particules des zones proches du corridor (Williams, 1989, Seeger et al, 2004)
Boucle anti-horaire: retrograde		-Sources lointaines (Orwin et smart, 2004) -Après un grand évènement pluvieux qui a tout enlevé (Hudson, 2003) -Différence de vitesse entre onde de particule et onde d'eau (Hudson, 2003)
Rectiligne puis boucle		-Dépend de la disponibilité, du stock et du transport de MES (Williams, 1989)
En huit		-Dépend de la disponibilité en particules, et des débits (Williams, 1989)

Dans le cas d'un échantillonnage composite, plusieurs échantillons d'eau sont prélevés à des intervalles de temps régulier et sont emmagasinés dans une bouteille. A partir de ces échantillons, les flux, correspondant au temps qu'il faut pour remplir la bouteille, sont calculés en multipliant les concentrations de chaque échantillon par le volume d'eau cumulé pendant cette période. Cette méthode devrait théoriquement être robuste car l'eau est échantillonnée bien plus souvent que pour un échantillonnage discret. Cependant les concentrations utilisées pour calculer les flux de chaque bouteille sont des moyennes arithmétiques des concentrations alors que théoriquement des concentrations moyennes pondérées par les débits devraient être utilisées. Pour cette raison, les résultats peuvent être biaisés. Cette méthode d'échantillonnage composite nécessite des équipements automatisés très onéreux (Stone et al., 2000).

Bien que les stratégies d'échantillonnage varient entre les différents programmes de surveillance, ils ont tous comme point commun d'essayer d'estimer, avec la plus faible incertitude, le flux de matériaux transporté par la rivière. Cette estimation dépend aussi des méthodes de calculs utilisées à partir de ces données collectées.

1.2 Calcul des flux et de leurs incertitudes à partir de suivis discrets

Les méthodes de calcul des flux sont un domaine en plein développement grâce aux moyens de calculs toujours plus performants, aux séries de plus en plus longues, donc plus informatives et à l'inventivité des chercheurs. Certaines études de synthèse ou comparatives marquent de réelles avancées telles que : Walling et Webb, 1981, Walling, 1984, Ferguson, 1986, Phillips et al., 1999, Moatar et Meybeck, 2005.

1.2.1 Catégories de méthodes de calcul

Walling et Webb (1977) sont parmi les premiers à s'intéresser aux incertitudes sur l'évaluation des flux de matières, notamment MES, et a avoir proposé une terminologie suite à des tirages Monte-Carlo.

Les méthodes de calcul ont été classées différemment selon les auteurs : Walling et Webb (Méthode d'interpolation ou de moyenne et d'extrapolation ou de régression), Tim Cohn, 1995, dans le rapport de l'USGS classe ces méthodes en deux catégories principales : i) les méthodes permettant d'estimer les concentrations en continu, qui consiste à estimer les concentrations manquantes par des relations empiriques en faisant intervenir le débit ; ii) les méthodes permettant une estimation directe notamment en calculant les flux à partir d'un échantillonnage stratifié (Verhoff et al., 1980 ; Thomas et Lewis, 1995).

Cependant c'est en 1999 que Phillips et al., comparent un panel de 22 méthodes de calculs pour évaluer le flux de MES sur deux rivières britanniques : la rivière Ouse à Skelton (3 315 km²) et la rivière Swale à Catterick Bridge (499.3 km²) dans le cadre du programme River and Coastal Research in the Land Ocean Interaction Study (LOIS) ; (Wilkinson et al., 1997). C'est à l'heure actuelle, l'étude comparant le plus grand nombre de méthodes. Dans ce travail, Phillips et al. ont divisé les 22 méthodes en deux catégories (tableau 1- 2): i) les méthodes d'extrapolations basées sur la reconstitution des concentrations par des régressions logarithmiques concentrations-débits (M1 à M12), ii) les méthodes d'interpolations basées sur des valeurs moyennes de concentration et de débit (M13 à M22). Le détail de ces méthodes est décrit en Annexe1.

Tableau 1-2: Récapitulatif des 22 méthodes employées par Phillips et al. (1999)

Nom	Formulation	Auteur
M1	Extrapolation des concentrations avec une relation $C=a \cdot Q^b$	
M2	Méthode M1 avec correction de Ferguson	Ferguson (1986)
M3	Méthode M1 avec correction de Duan	Duan (1983)
M4	Méthode M1 segmentée par saison (6 mois)	
M5	Méthode M1 segmentée par trimestre (3 mois)	
M6	Méthode M1 segmentée par saison et en fonction de l'instant où est réalisé le prélèvement sur l'hydrogramme (phase de montée ou de descente des eaux)	
M7	Méthode M1 segmentée en fonction de l'instant où est réalisé le prélèvement sur l'hydrogramme (phase de montée ou de descente des eaux)	
M8	Méthode M1 avec correction de Walling	Walling (1984)
M9	Méthode M1 avec correction de Phillips	Phillips et al.. (1999)
M10	Méthode M1 appliquée par classe de débits	Walling (1984)
M11	Méthode M10 avec correction de Ferguson	Ferguson (1986)
M12	Méthode M10 avec correction de Duan	Duan (1983)
M13	Moyenne des concentrations par classes de débits	Walling (1984)
M14	Produit des moyennes arithmétiques des concentrations et des débits	
M15	Moyenne arithmétique des flux instantanés	
M16	Produit des concentrations (jours de prélèvements) et des débits moyens entre les jours de prélèvements	
M17	Produit des moyennes des concentrations mesurées et du débit de l'intervalle d'étude	
M18	Produit des concentrations moyennes pondérées par les débits et le débit moyen	
M19	Méthode M18 corrigé par Beale (1962)	Littlewood (1995)
M20	Méthode M19 en séparant la base de données en deux selon le débit, si celui-ci est supérieur ou inférieur à la moyenne	Dolan et al.. (1981)
M21	Méthode M19 en séparant la base de données en deux selon le débit, si celui-ci est supérieur ou inférieur à la médiane	Dolan et al.. (1981)
M22	Séparation des flux d'eau de surface et de sub-surface sur la base de la séparation d'hydrogramme d'après Walling et Webb (1982)	Littlewood (1995)

Les incertitudes des 22 méthodes sont présentées à la figure 1-2. On peut remarquer des différences importantes entre les méthodes suivant les fréquences mensuelles ou bimensuelles.

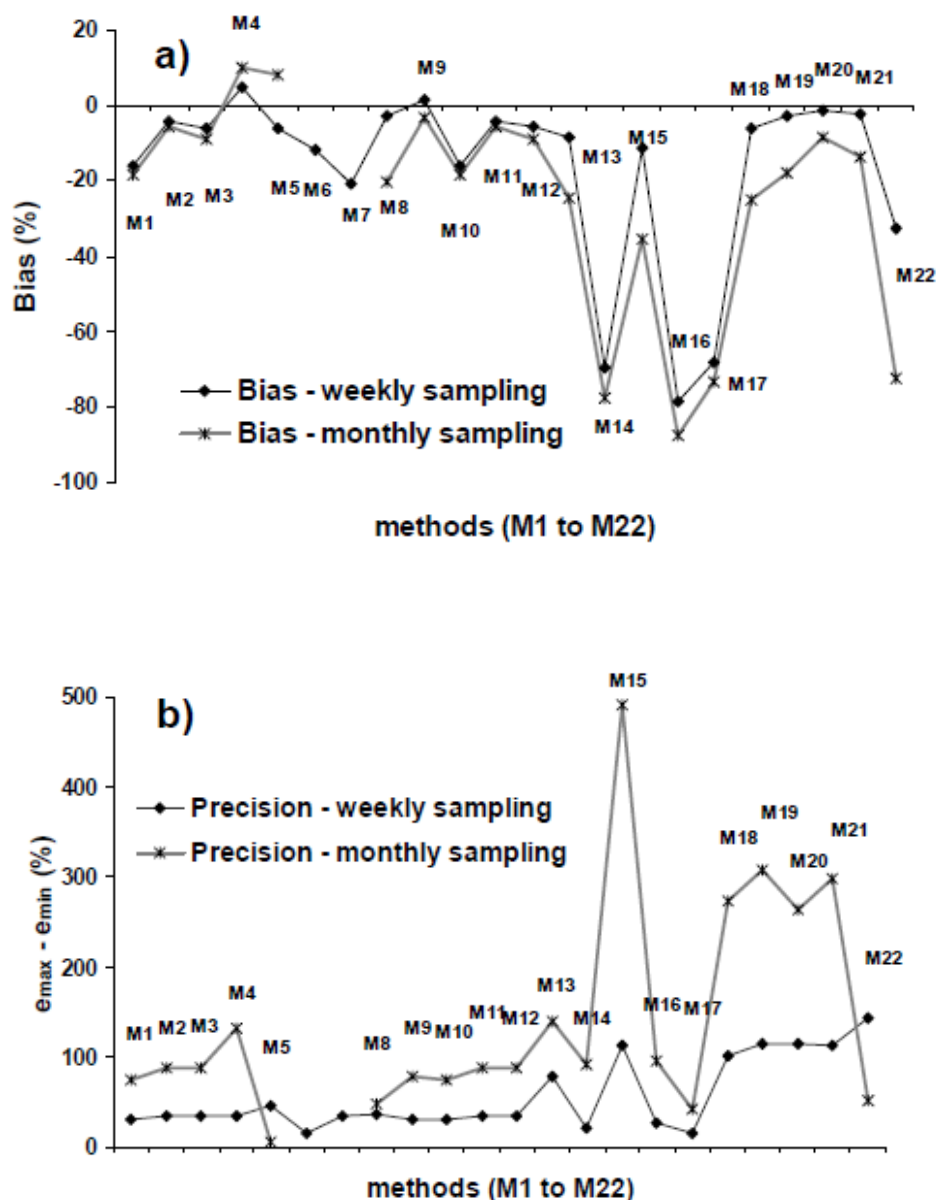


Figure 1-2 : Incertitudes des 22 méthodes de calcul des flux annuels de MES testée par Phillips et al.. (1999) pour la rivière Ouse (3 315 km², Angleterre) en considérant des suivis hebdomadaires et mensuels : a) biais, défini comme étant la médiane (e50) des erreurs relatives ; b) l'imprécision définie ici comme étant la différence des erreurs maximales et minimales. M1 à M12 : Méthodes de régression ; M13 à M21 : méthodes basées sur des estimateurs de moyennes de concentrations ou des flux. (d'après les résultats de Phillips et al., 1999, dans Moatar et al., 2007).

L'analyse de ces graphiques montre une amélioration de l'imprécision lorsque l'intervalle de mesure diminue (passage d'une fréquence mensuelle à hebdomadaire) (figure 1-2b). Cependant le gain de biais est moindre pour ce cours d'eau sauf pour les méthodes dites « d'interpolation », M14 à M21. Les régressions linéaires logarithmiques entre les concentrations et les débits (Figure 1- 3) sont les modèles les plus communs (Walling, 1974).

$$\text{Log } C = b_0 + b_1 \log Q + \varepsilon$$

où b_0 et b_1 sont les paramètres de régression et ε est en théorie le résidu de distribution normale de moyenne 0 et de variance constante. Cette méthode, également appelée « rating curve », permet une estimation du flux de sédiments sur une période de temps où les débits sont mesurés en continu. Cependant le résultat peut être fortement biaisé. En effet, Walling et Webb (1981, 1988) montrent que de telles méthodes peuvent produire une sous-estimation de l'ordre de -83% à -23%. Ce biais est dû à l'application d'une transformation logarithmique sans considérer la variance non expliquée par la régression. Ce problème est maintenant connu et de nombreux facteurs de corrections ont été proposés (Jansson, 1985 ; Ferguson, 1986, 1987 ; Cohn et al., 1989 ; Singh et Durgunoglu, 1989). Gilroy et al., (1990) ont comparé les performances de trois facteurs de corrections fréquemment utilisés. Ils ont montré que ces facteurs de correction réduisent le biais. Ces méthodes classiques sont encore largement utilisées pour l'évaluation des flux bien qu'elles ne soient pas entièrement satisfaisantes et qu'elles produisent des estimations imprécises, surtout dans le cas de données de concentrations éparées ou lorsque le jeu de données ne représente pas une gamme représentative de concentration et de débit (Cooper et Watts, 2002 ; Moatar et Meybeck, 2005 ; Salles et al., 2008) ou encore lorsque la relation n'est pas linéaire (exemple des nutriments) ; (Cohn et al., 1992 ; Horowitz, 2003).

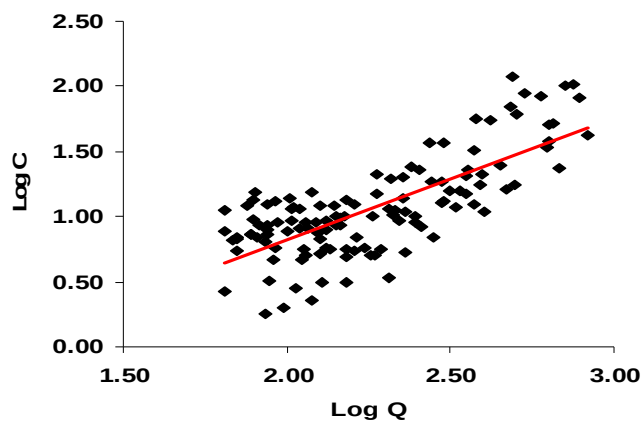


Figure 1-3: Régression logarithmique concentrations- débits

Une alternative à la régression simple est proposée par Cohn et al., (1992) qui suggèrent l'utilisation d'un modèle multivarié. Les concentrations sont estimées à partir d'une régression basée sur sept paramètres : constante, ajustement quadratique au logarithme des débits (deux paramètres), ajustement quadratique avec le temps (deux paramètres), une fonction sinusoidale pour enlever les effets de la saisonnalité (deux paramètres).

$$\ln(C) = \beta_0 + \beta_1 \ln(Q / \bar{Q}) + \beta_2 [\ln(Q / \bar{Q})]^2 + \beta_3 \ln(T / \bar{T}) + \beta_4 [\ln(T / \bar{T})]^2 + \beta_5 \sin(2\pi T) + \beta_6 \cos(2\pi T) + \varepsilon$$

où Q est le débit, T est le temps en année, $\bar{Q}$ et $\bar{T}$ sont les valeurs moyennes des séries, les β sont les paramètres du modèle à estimer à partir des données et ε est le résidu de la régression supposé normalement distribué de moyenne 0 et de variance constante. Dans le cas où les relations C-Q ne sont pas linéaires, cette méthode peut être intéressante.

Les méthodes basées sur les moyennes, aussi appelé méthodes d'interpolation ou d'intégration, relient les moyennes des concentrations disponibles et du débit sur un intervalle de temps. Plusieurs procédures de ce type existent (Walling et Webb, 1981, 1988), en utilisant soit les débits journaliers (Q_j) soit les débits mesurés les jours d'échantillonnage des concentrations (Q_i) (figure 1-4).

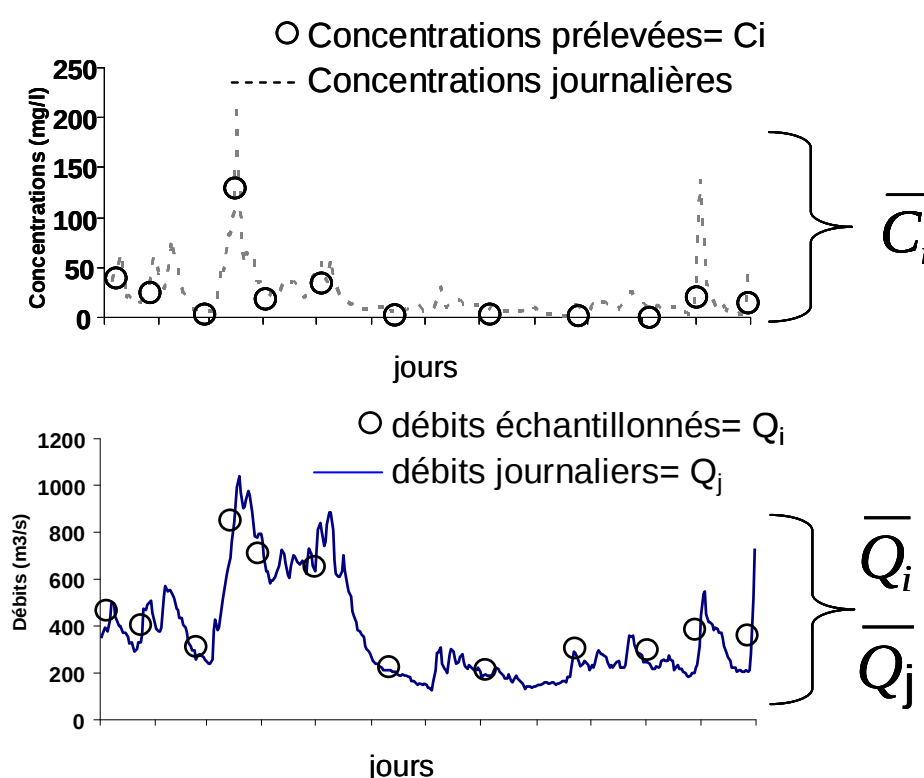


Figure 1-4: Représentation des données servant à calculer les flux à partir des méthodes de moyenne, C_i , Q_i , Q_j , avec ici $i=1$ à 12 ; valeurs mensuelles.

Plus récemment Quilbé et al., (2006) propose une classification plus complète des méthodes standard utilisées pour estimer la charge de sédiments en ajoutant deux catégories à celles définies par Phillips et al. (1999) : les estimateurs de planification et les méthodes de rapport d'estimation.

Les estimateurs par planification sont les méthodes les plus simples. Le flux d'une période donnée est estimé comme le produit d'un volume d'écoulement estimé sur la période et d'une valeur représentative de concentrations sur cette même période. Comme il n'y a pas besoin de données spécifiques au site, soient pour les écoulements ou les concentrations, il est souvent utilisé comme une première estimation de la charge de polluants (Schwartz et Naiman, 1999).

En raison de leur simplicité, ces estimateurs sont largement utilisés, spécialement quand la corrélation concentration-débit (C-Q) est faible. Néanmoins plusieurs auteurs (Walling et Webb, 1981, Ferguson, 1987) ont montré que ces estimateurs peuvent être biaisés et imprécis.

Les méthodes basées sur les moyennes génèrent un biais sur l'estimation du flux si l'échantillonnage ne couvre pas une gamme représentative de la variabilité des débits et des concentrations (Ferguson, 1987 ; Dolan et al., 1981). La méthode empirique de rapport d'estimation, dérivée des méthodes basées sur les moyennes, a été développée par Beale (1962) et plus tard modifiée par Preston et al., (1989) pour réduire ce biais. Elle sera détaillée par la suite dans la section 2.1.4.1. Ces méthodes pondèrent les concentrations avec le débit correspondant à l'échantillonnage. Beale (1962) développe ainsi un rapport d'estimation qui réduit le biais en prenant en compte la covariance entre les flux et les débits. Cet estimateur réduit le biais pour les grands bassins versants, notamment pour les MES. Il donne des estimations précises sur les flux de nitrate et de phosphore pour des bassins inférieurs à 20 km² en Angleterre (Littlewood, 1995) et en Finlande (Rekolainen et al., 1991) et est adapté au cas où peu de données de concentrations sont disponibles par rapport aux données de débits. Dolan et al., (1981) ainsi que Rekolainen et al., (1991) ont trouvé que ces estimateurs sont plus précis que les méthodes basées sur les moyennes. Il est à noter que toutes les méthodes décrites ci-dessus peuvent être utilisées sur les débits stratifiés quand un grand nombre de données est disponible.

Lemke (1991) a utilisé les modèles de fonction de transfert pour estimer les concentrations de sédiments en suspension sur deux bassins versants dans l'Iowa (USA). Les concentrations dépendent dans ce cas des débits du jour même mais également des jours précédents. Les résultats du modèle indiquent que les formes et l'estimation des paramètres peuvent être reliées à la taille du bassin versant, au type d'occupation du sol ainsi qu'aux caractéristiques physiques du bassin. Cette méthode génère un modèle complexe avec de nombreux paramètres à estimer même s'il n'emploie qu'une seule variable. Littlewood (1995) a appliqué ces modèles de fonctions de transfert aux flux de nitrates pour deux petits bassins versants anglais. Clarke (1990) a proposé une autre approche qui suppose que les concentrations en sédiments et les débits suivent une loi de distribution log-normale. Des approches plus sophistiquées ont été développées ou sont en cours de développement comme les approches déterministes non linéaires (Sivakumar et Wallender, 2004) ou les modèles de réseaux de neurones (Kisi, 2005). Quelques auteurs ont commencé à utiliser les réseaux de neurones pour tenter d'estimer les flux sédimentaires à l'exutoire d'un bassin versant (Cigizoglu, 2004 ; Alp et Cigizoglu, 2006). Ces méthodes ont déjà fait leur preuve pour la représentation d'autres paramètres comme la température ou le pH (Moatar, 1997 ; Moatar et al., 1999). En utilisant des données hydrométéorologiques (essentiellement pluie et débit), Alp et Cigizoglu (2006) sont parvenus à des résultats tout à fait encourageants, en reconstituant avec une bonne précision les flux sédimentaires journaliers. Plus récemment, Mailhot et al. (2008) ont développé une nouvelle méthode pour estimer le flux annuel de sédiments à partir de la distribution statistique des concentrations. La concentration est considérée comme une variable aléatoire qui peut être représentée par une distribution statistique dont les paramètres sont fonctions des débits et du jour calendaire. Le modèle est donc défini à travers un modèle explicatif utilisant une loi de distribution (par exemple Log-normale, Gamma, Weibull), un modèle de moyenne et un modèle de coefficient de variation des concentrations et dont la moyenne et la variance s'exprime en fonction de covariables (par exemple le débit et le jour julien). Cette méthode sera utilisée dans cette thèse et sera décrite au chapitre 2.

1.2.2 Incertitudes associées aux méthodes de calculs

Dans la littérature, l'évaluation des flux porte souvent sur un seul constituant : Le phosphore par Jordan et al., (2005,2007), Moosman et al. (2005), le nitrate (Birgand et al., 2009), Le constituant le plus étudié est la matière en suspension (MES). Walling et Webb (1981) ont travaillé sur l'estimation des MES sur la rivière Creedy au Devon (Royaume-Uni), Walling (1977) a étudié les limites de la méthode de régression sur les MES pour trois rivières du Devon (Rivière Creedy, Dart et Exe mais également Morehead et al. (2003), de Vries et Klavers (1994), Kao et al. (2005), Holtschlag (2001) Trambly et al. (2007). Chacune de ces études portent sur un nombre de bassins versants limité (1 à 9) et souvent de petites tailles. Horowitz (2001) commençait à étudier l'estimation des flux de plusieurs paramètres (SPM et éléments traces, phosphore) sur des grands bassins Nord américains (Mississippi, Colorado, Columbia, Rio Grande).

Le tableau 1- 3 fait un inventaire de la bibliographie et donne un ordre de grandeur des incertitudes signalées par les différents auteurs. Les gammes de variations des incertitudes diffèrent selon les paramètres. Elles peuvent aller, selon les études, de -80 à 360% pour les MES, de -2 à 20% pour les nitrates et sont très faibles pour les chlorures.

Différents auteurs ont également évalué les incertitudes des flux déterminés pour des durées de plusieurs années. D'après Littlewood (1995), les flux de nitrate déterminés sur 2 et 14 ans avec la méthode des concentrations moyennes pondérées par les débits sont plus précis que les flux annuels (déterminé sur un an). Même constatation pour Horowitz (2003), qui sur la base de la méthode de régression C-Q, observe une diminution des erreurs de -10% à 3% sur le flux de MES pour des durée de 1 et 5 ans. Cet auteur observe également une diminution de la dispersion des erreurs en augmentant la fréquence d'échantillonnage quelle que soit la durée du calcul des flux.

Tableau 1-3: Inventaire des travaux scientifiques sur les incertitudes associées aux méthodes de calculs des flux en fonction du nombre de stations et du nombre de matériaux étudiés.

Auteurs	Type de méthodes	Variables	Nombre de stations testées	Incertitudes
Walling (1977)	Méthode de régression (4 types)	MES	1	-10% à 30%
De Vries et Klaver (1994)	6 méthodes : Moyenne, interpolation, Méthode de régression	MES, NH4 et chlorures	4	-80% à 350%
Walling et Webb (1985)	Méthode de moyenne pondérée par les débits	MES	1	-10% à 300%
Webb et al. (1997)	7 méthodes : 5 d'interpolation et 2 méthodes de régression	MES	1	-50% à 320%
Phillips et al. (1999)	22 méthodes : 14 d'interpolations et 8 de régressions	MES	2	Jusqu'à 110%
Asselman (2000)	Méthode de régression	MES	12	-40% à 120%
Holtschlag (2001)	Méthode de régression, interpolation linéaire, interpolation par spline	MES	10	-50% à 160%
Horowitz (2001)	Méthode de régression	MES, Ptot, C organique	29	-50% à 13%
Guo (2002)	Méthode de régression, Moyenne pondérée par les débits+ Facteur de correction	Nitrate	1	-2% à 20%
Horowitz (2003)	Méthode de régression	MES	5	-60% à 146%
Moatar et Meybeck (2005)	7 méthodes	Nutriments	1	13% à 34%
Moatar et al. (2006)	Moyenne pondérée par les débits	MES	36	-55%
Aulenbach et Hooper (2006)	Méthode de régression	Alcalinité, chlorures	1	-0.1% à -2%
Moatar et Meybeck (2007)	Moyenne pondérée par les débits	MES, TDS, Nutriments	6	-55% à 5%
Horowitz (2008)	Méthode de régression: linéaire ou polynomiale	MES+métaux lourds, Nutriments	12	-64% pour les SPM

1.3 Les avancées du projet VARIFLUX

Cette thèse s'est déroulée à la suite du projet VARIFLUX (2005-2008) soutenue par le programme Ecosphère continentale CNRS/INSU et qui associe plusieurs laboratoires du CNRS, des universités et du Cemagref ; l'objectif de ce projet était d'étudier les variations temporelles des concentrations et flux de matière pour des bassins de nature contrastée. Nous présentons ici les principaux résultats sur l'estimation des flux et de leurs incertitudes qui ont permis de déboucher sur ce travail.

A partir des séries existantes à haute résolution temporelle (journalières), les erreurs, générées par la méthode des concentrations moyennes pondérées par les débits, ont été déterminées pour des sites spécifiques par les participants au projet: rivières du sud-ouest et alpines pour les MES, rivières bretonnes et de la Loire moyenne pour les nutriments. Ainsi Coynel (2005), montre que pour une même région (Sud-Ouest de la France), les erreurs dépendent de la taille des bassins et de la variabilité des flux (Figure 1-5).

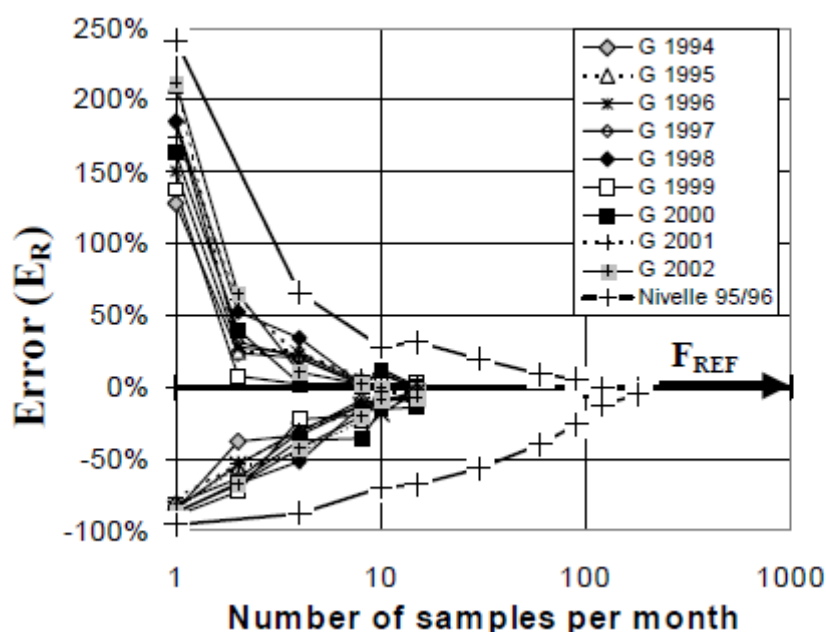


Figure 1-5: Comparaison des erreurs sur les flux annuels de MES simulés pour la Garonne et la Nivelle en fonction de la fréquence d'échantillonnage (nombre d'échantillons par mois). Les nombres d'échantillons sont sur une échelle logarithmique (Coynel, 2005)

Ainsi pour la Garonne à la Réole (~50 000 km²) la fréquence optimale pour avoir une erreur sur le flux de MES comprise entre $\pm 20\%$ est de 3 jours, de 7 à 10 jours pour des bassins de 7 000 à 10 000 km² (Lot, Adour, Isle, Charente) et de 7 heures pour des bassins de 165 km² (Nivelle). Une étude similaire a été réalisée par Mano (2008) sur des rivières Alpines de 100 à 1000 km². Pour des petits bassins versant torrentiels de ce type, la variabilité des flux de matière est très grande. Avec un intervalle d'échantillonnage mensuel, le biais sur les flux de MES est de l'ordre de -100% et l'imprécision de 300%. Pour réduire ces erreurs à $\pm 20\%$, il faut passer à des suivis sub-journaliers. Pour la Bléone (900 km²) dans le bassin de la Durance, la fréquence optimale pour un flux de MES compris entre $\pm 20\%$ est de 8 heures (Figure 1-6) ; de 6 heures pour des bassins de 230 km² (Romanche) et de 4h pour des bassins de 80 km² (Ferrand dans le bassin de l'Isère).

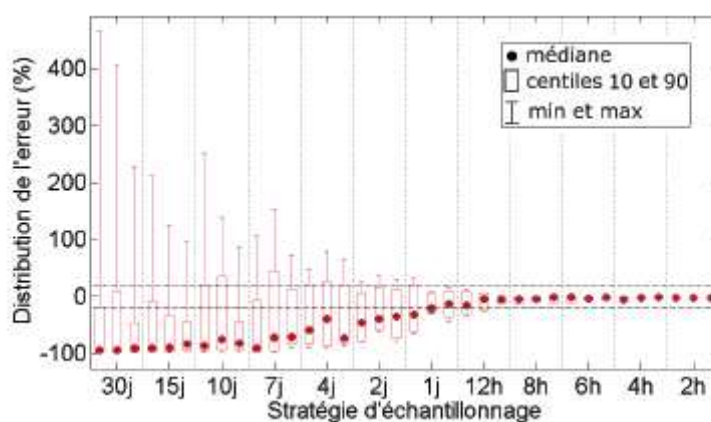


Figure 1-6 : Distributions statistiques de l'erreur sur les flux annuels estimés par des simulations de sous échantillonnage de la base de données sur la Bléone (2001-2003). Pour chaque stratégie d'échantillonnage, la

distribution des erreurs est présentée pour les trois années de mesures. Les pointillés représentent la limite d'erreur à $\pm 20\%$ (Mano, 2008)

Moatar et Meybeck (2005) ont comparé les performances de sept méthodes de calcul sur l'estimation des flux de nutriments à un intervalle d'échantillonnage mensuel pour la Loire à Orléans : 36 970 km² (Figure 1-7).

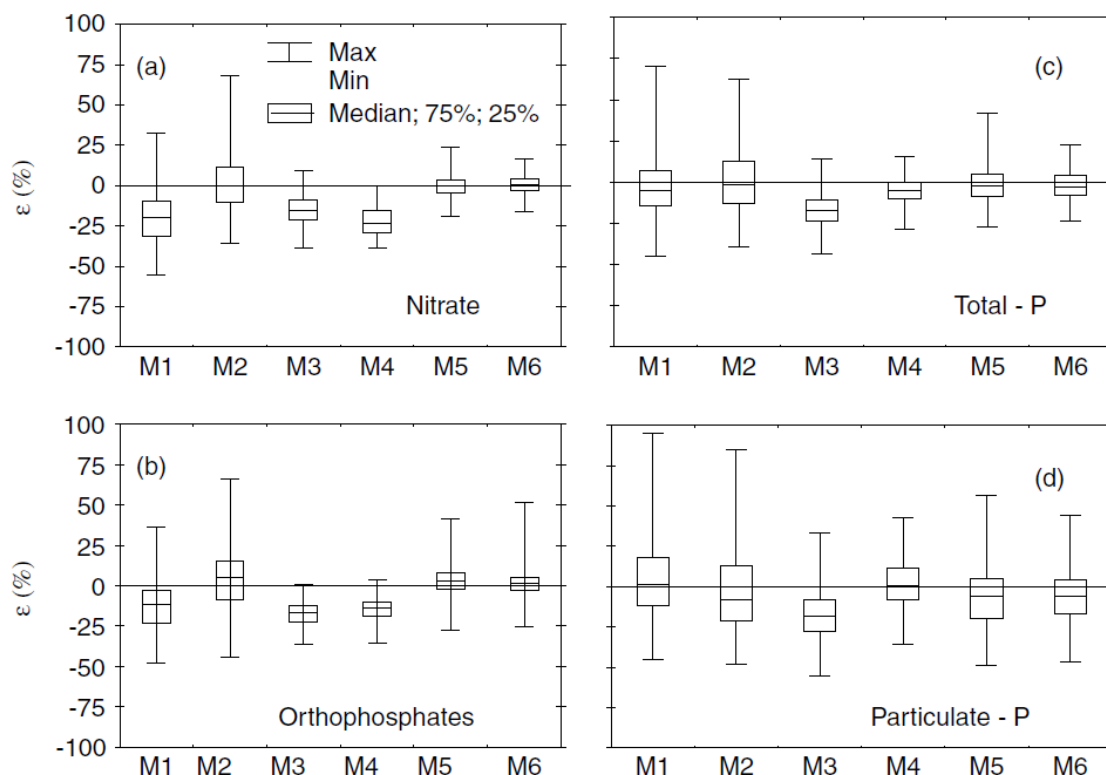


Figure 1-7: Comparaison des gammes d'erreurs sur les flux annuels de nutriments générées par six méthodes de calcul à un intervalle d'échantillonnage discret pour la Loire à Orléans : a) nitrate-N; b) orthophosphate-P; c) phosphore total ; d) phosphore particulaire. (Moatar et Meybeck, 2005)

Les méthodes M1 à M4 sont des méthodes simples de moyenne des concentrations et des débits, la méthode M5 est la méthode des concentrations moyennes pondérées par les débits (M18 selon Philipps et al., 1999) et M6 est une méthode d'interpolation linéaire. La méthode M5 apparaît ici comme la méthode la plus performante pour évaluer les flux de nitrate et d'orthophosphate avec une estimation non biaisée et une dispersion des erreurs très faible. La fréquence d'échantillonnage optimale proposée pour estimer les flux de nutriments avec une précision de $\pm 10\%$, est de 15 jours pour les nitrates, de 10 jours pour les orthophosphates et le phosphore total et de 5 jours pour le phosphore particulaire.

Les performances de différentes méthodes de calcul en fonction de la fréquence d'échantillonnage a aussi été évaluée sur des petits bassins bretons (Birgand et al., 2009). Les incertitudes sur les flux ont été calculées pour l'Elorn pour des fréquences allant de 6/an à 52/an. Sur la Figure 1-8 sont reportés les pourcentages d'erreurs par rapport aux flux réels – ici déterminés sur des échantillons toutes les 12 h – pour chaque fréquence testée. On distingue ensuite les médianes (e50) des erreurs qui vont correspondre aux biais et les percentiles (e10 et e90) des erreurs qui définiront les imprécisions, qui

augmentent avec la diminution de la fréquence. La Figure 1-8 représente une sélection des performances pour quatre méthodes de calcul.

En choisissant la meilleure méthode, M5 (méthode des concentrations moyennes pondérées par les débits) pour NO₃- et pour des erreurs e90 inférieures à 10%, la fréquence d'échantillonnage requise est inférieure à 6 échantillons par an (e90 < 7%) tant pour le flux annuel que pour le flux interannuel de NO₃-.

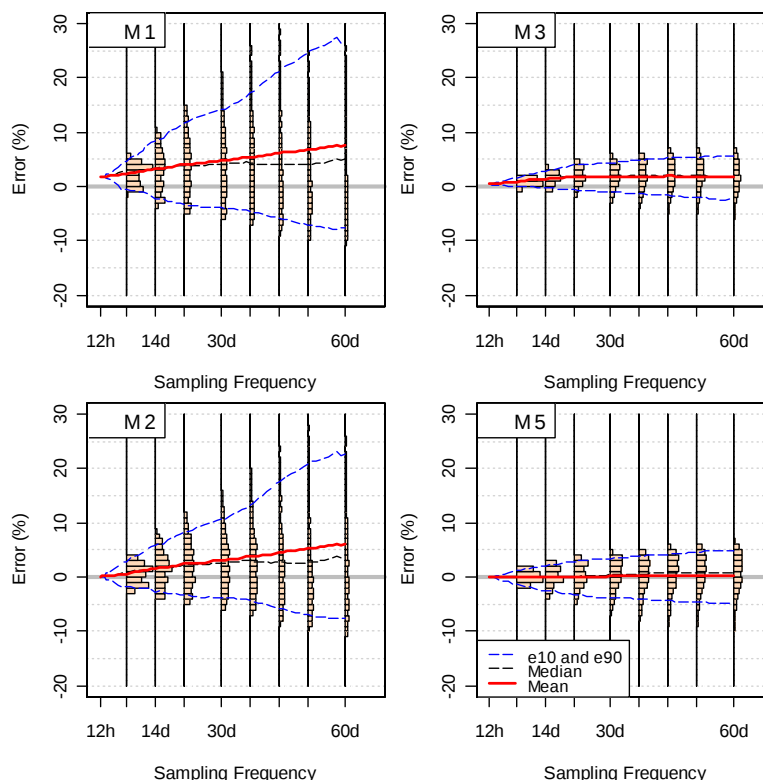


Figure 1-8. Histogrammes des erreurs des méthodes de calcul des flux, M1, M2, M3 et M5 pour les flux de nitrates de l'Elorn (1992/1993) (d'après Moatar et al., 2007)

Des études ont ensuite reliées les erreurs générées par la méthode M5 (Moatar et Meybeck, 2005 ; Birgand et al., 2009) à des descripteurs de variabilité hydrologique et/ou hydrochimique. L'un de ces indicateurs est le $M_{2\%}$, défini comme le pourcentage du flux de matière transporté en 2% du temps (Figure 1-9).

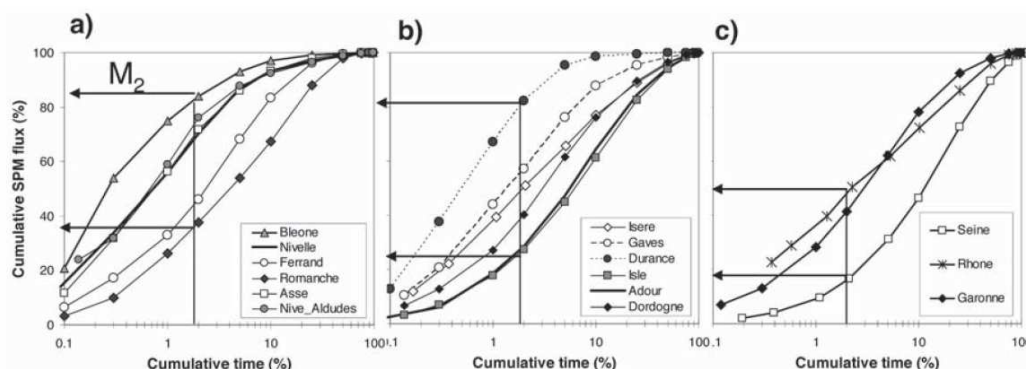


Figure 1-9 : Courbes de durée des flux de MES pour quelques rivières françaises : a) 100 à 1 000 km² ; b) 1 000 à 10 000 km² ; c) 10 000 à 100 000 km² (tiré de Mano et al., 2006)

Les flux journaliers sont classés du plus fort au plus faible sur la période considérée, puis cumulés en partant du plus élevé. On peut ainsi déterminer les flux maximaux d'eau et de matière transportés en 1%, 2%, 10% du temps ; les courbes flux – temps ainsi obtenues sont appelées courbes de durée (Walling, 1974). Elles ont généralement une allure sigmoïdale. L'exemple de la Figure 1-9 présente un faisceau de courbes pour les MES pour trois groupes de stations françaises. Le pourcentage du flux maximal transporté en 2% du temps, noté $M_{2\%}$, a été choisi pour décrire la variabilité des flux pendant la période des crues ; il varie dans les rivières françaises documentées entre 82% (Bléone) et moins de 8% (Seine). Cette dispersion est d'abord observée en fonction de la taille des bassins, les plus petits ayant des $M_{2\%}$ plus élevés. La plupart des courbes de durée peuvent être linéarisées (Figure 1-10) lorsqu'elles sont reportées dans une double échelle de probabilité d'une loi normale, ce qui permet plus facilement leur comparaison et la détermination des descripteurs tels que $M_{2\%}$ (Moatar et al., 2006).

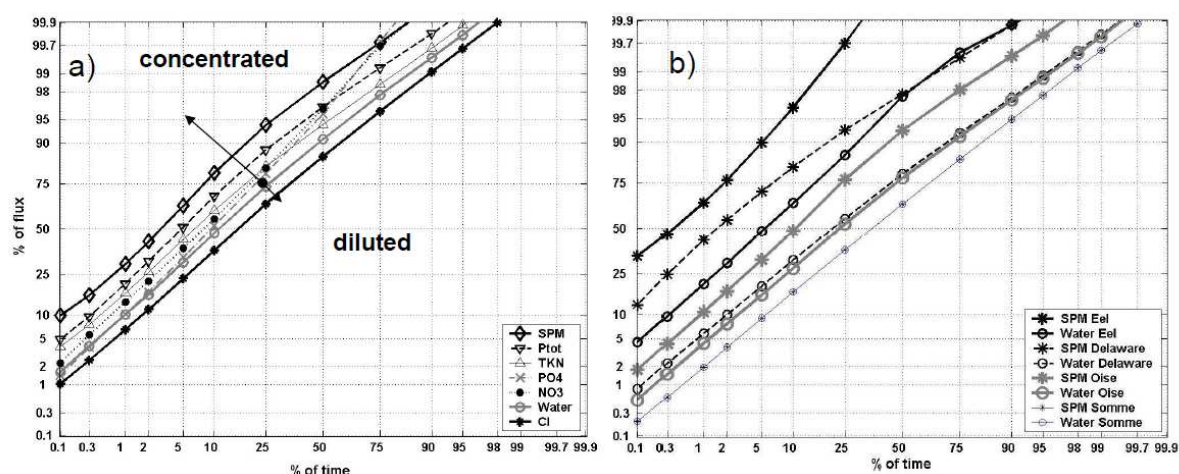


Figure 1-10: Exemple de flux d'eau et de matière sur une double échelle de probabilités : a) rivière Maumee à Waterville (Ohio, USA) pour les chlorures, nitrate, phosphate, azote Kjeldahl, phosphore total et MES ; b) flux d'eau et de MES pour la rivière Eel (Californie, USA), la rivière Delaware (New Jersey, USA), l'Oise et la Somme (France) (d'après Moatar et al., 2010)

Les courbes de durée des flux d'eau et de matière sont quasi linéaires dans cette double échelle de probabilité. Pour une même rivière, les matériaux dilués comme les chlorures dans cet exemple, sont représentés par des lignes parallèles situées en dessous de la courbe de durée des flux d'eau, alors que les matériaux concentrés (TKN, Ptot et MES) sont situés au dessus (Figure 1-10a). Les courbes de durée linéarisées ont aussi l'avantage de pouvoir comparer les stations entre elles pour un même type de matériaux (Figure 1-10b). La linéarité des courbes de flux d'eau et de matière ou la présence de « cassure » peut être reliée à la distribution unimodale vs bimodale des flux d'eau et de matière. En effet, une distorsion des courbes d'eau est observée pour les rivières Delaware et Eel qui peut être reliée à la distribution bimodale des débits observée par Nash (1994) et Syvitski et Morehead (1999). Pour ces rivières, la distance entre les courbes de durée d'eau et de MES est élevée pour Eel et le Delaware mais n'est pas visible pour la Somme dont l'aquifère est dominé par les craies et dont les concentrations en MES sont très basses même pendant les crues à cause d'une érosion mécanique très limitée dans ce bassin.

Moatar et al., (2006) ont ensuite établi un abaque qui relie les biais et les incertitudes sur les flux annuels ou interannuels estimés (Figure 1-11), par la méthode des moyennes des concentrations pondérées par les débits et le débit moyen, au descripteur $M_{2\%}$.

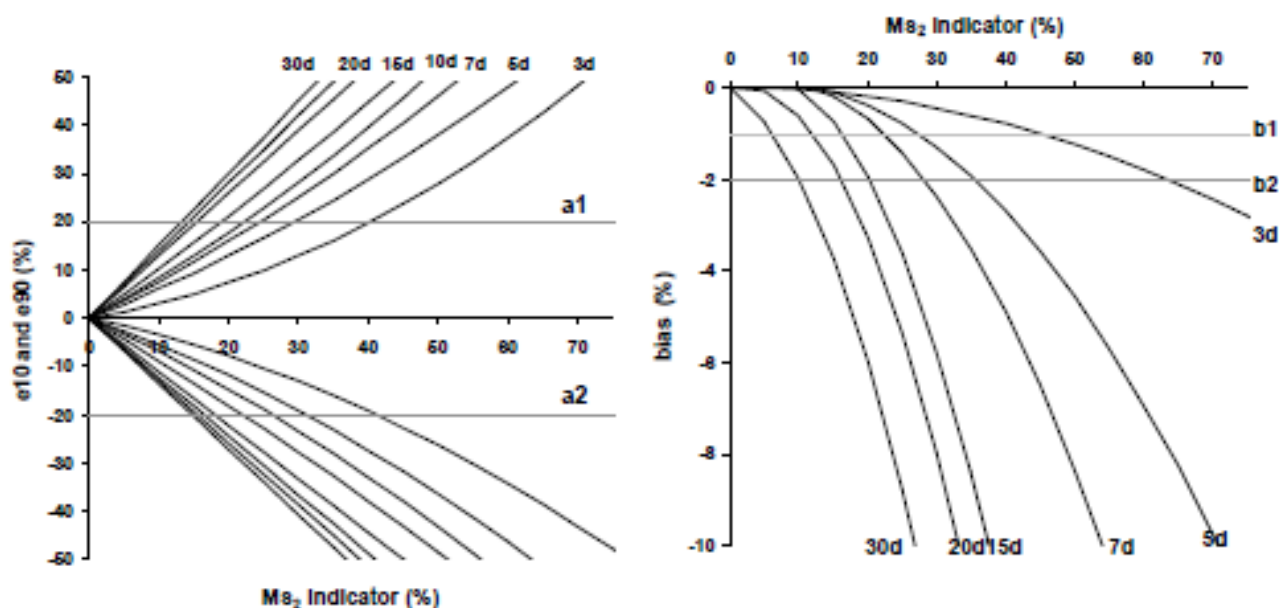


Figure 1-11 : Abaque des incertitudes des flux annuels de MES (méthode de la concentration moyenne pondérée par les débits) : a) déciles inférieurs et supérieurs des erreurs relatives pour différents intervalles de suivis : 3, 5, 7,..., 30 jours ; b) biais pour différents intervalles de suivis (a1 et a2 = limites imposées de précision à $\pm 20\%$; b1 et b2 = limites imposées de biais à -1 et -2% ; d'après Moatar et al., 2006)

Ces abaques montrent que, pour avoir des flux annuels estimés avec des biais inférieurs à -1 ou 2% et des imprécisions à $\pm 20\%$, les intervalles requis entre deux mesures consécutives sont les suivants : < 3 jours pour des rivières ayant un $M_{2\%} > 40\%$; entre 3 et 5 jours pour des rivières avec $30\% < M_{2\%} < 40\%$, entre 5 et 12 jours pour des rivières avec $20\% < M_{2\%} < 30\%$, entre 20 et 12 jours pour $15\% < M_{2\%} < 20\%$ (Figure 1.11). Cet abaque permet ainsi de déterminer le biais et l'imprécision sur le flux de MES pour cette méthode en fonction de la fréquence d'échantillonnage. Moatar et Meybeck (2007) ont ensuite démontré qu'il était applicable aux autres types de matériaux (ions majeurs, nutriments dissous et totaux). Ce descripteur clé dans la compréhension des incertitudes n'est pas disponible à partir d'un suivi discret car il nécessite les concentrations en continu (au moins journalier). D'autres descripteurs ont donc été élaborés pour décrire cette variabilité à partir d'un suivi discret. Moatar et al., (2006) ont utilisé le descripteur $W_{2\%}$ qui définit le pourcentage du flux d'eau qui s'écoule en 2% du temps à partir des débits en continu. Comme dans le cas de $M_{2\%}$, plus la valeur de $W_{2\%}$ est grande, plus la variabilité hydrologique du cours d'eau est importante. A l'aide de cet indicateur, $W_{2\%}$, Birgand et al. (2009) ont élaboré des abaques permettant de calculer la fréquence minimale de mesure de la teneur en nitrate à respecter en fonction d'objectifs d'incertitudes données sur les flux. La méthode utilisée est la méthode des moyennes des concentrations pondérées par les débits et le débit moyen (M18 selon Phillips et al., 1999). Ces abaques ont été élaborés à partir de neuf bassins versants bretons de petites tailles (12 à 252 km²) où les relations C-Q étaient de type dilué (Figure 1-12).

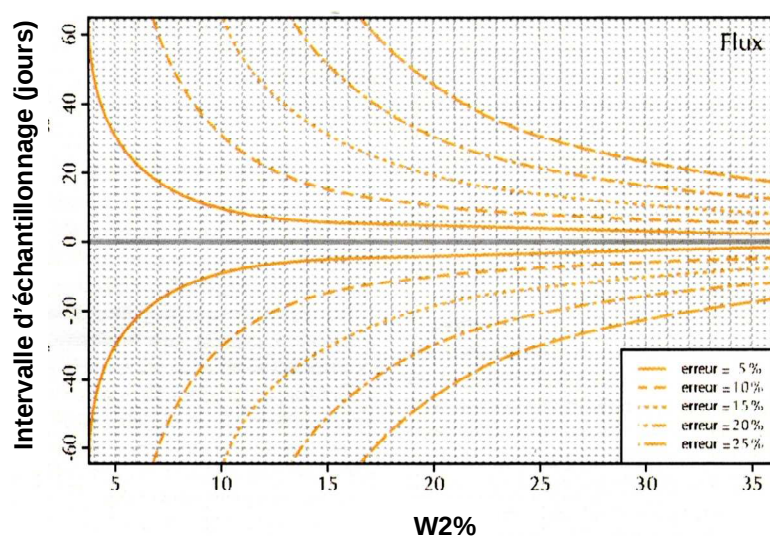


Figure 1-12 : Abaques élaborés à partir de neuf rivières bretonnes (12 à 252 km²) permettant de calculer la fréquence minimale de mesure de la teneur en nitrate à respecter en fonction de l'indicateur de durée des flux d'eau, $W_{2\%}$, pour des objectifs cibles d'incertitudes (d'après Birgand et al., 2010)

Le comportement des concentrations en fonction des débits diffère selon les types de matériaux. Meybeck et Moatar (2010) ont donc défini une nouvelle typologie des relations C-Q. Neufs types de comportements sont déterminés par les valeurs des pentes de régression pour les valeurs inférieures (b_{50inf}) et supérieures (b_{50sup}) au débit médian : Q_{50} (Figure 1-13). La première lettre « s » de « s-C » se rapporte à la relation C-Q pour des débits $Q < Q_{50}$, ici relation stable pour les faibles débits ; la deuxième lettre « C » de « s-C » se rapporte à la relation C-Q pour les débits $Q > Q_{50}$, dans ce cas concentrations des constituants pour les débits les plus forts.

Si $-0.2 < b_{50 (sup ou inf)} < 0.2$, la relation est considérée comme stable (s et S), si $b_{50 (sup ou inf)} < -0.2$, la relation est considérée comme une dilution (d et D) et si $b_{50 (sup ou inf)} > 0.2$, la relation est considérée comme une concentration (c et C).

- 1 - s-S : Les concentrations sont stables pour toutes les gammes de débits.
- 2 - s-C : Les concentrations sont stables puis augmentent pour les débits supérieurs au débit médian.
- 3 - s-D : Les concentrations sont stables puis se diluent avec l'augmentation des débits.
- 4 - d-S : Tout d'abord une dilution puis une stabilisation des concentrations lorsque les débits augmentent.
- 5 - d-C (« type en U ») : Il ya d'abord une dilution puis une augmentation des concentrations pour les valeurs supérieures au débit médian.
- 6 - d-D : les concentrations en polluants se diluent tout le long de la gamme de débits.
- 7 - c-S : Les concentrations augmentent avec le débit puis se stabilisent pour les valeurs supérieures au débit médian.
- 8 - c-C : Les concentrations augmentent pour toute la gamme des débits.
- 9 - c-D (« type en chevron ») : Les polluants se concentrent puis se diluent.

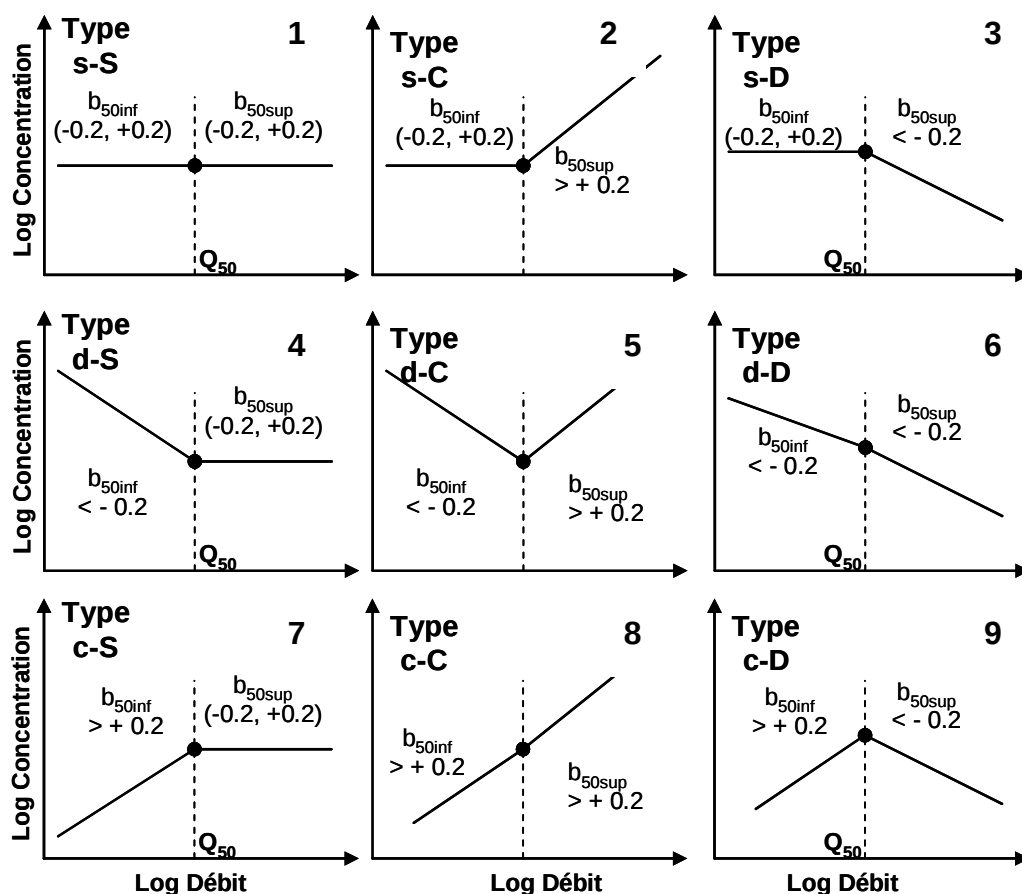


Figure 1-13 : Représentation des neuf typologies décrites par la segmentation au débit médian (Q_{50}) (Meybeck et Moatar, 2010).

La typologie utilisée dans ce manuscrit sera donc celle définie par Meybeck et Moatar à la figure 1-13. Meybeck et Moatar (2010) ont également observé une relation entre le type de matériaux et le b_{50sup} (Figure 1-14). Le b_{50sup} est retenu dans cette thèse comme un indicateur de la variabilité des concentrations et peut correspondre à 65% du flux de SDT et 99% du flux de MES (d'après Meybeck et Moatar, 2010). Ainsi les valeurs négatives, correspondent aux éléments dilués comme les SDT, les valeurs proches de 0 correspondent aux nutriments et les valeurs positives correspondent aux éléments concentrés ou en suspension comme les MES.

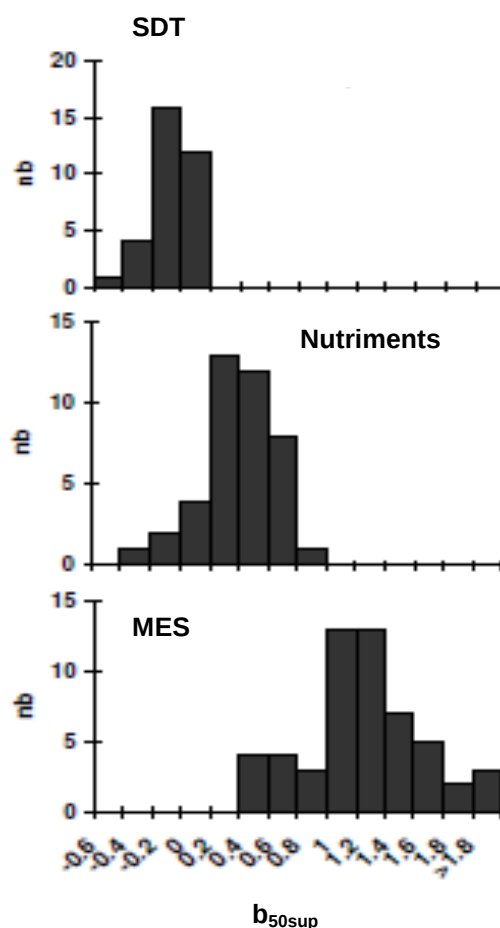


Figure 1-14 : Distribution des exposants b_{50sup} par type de matériaux (Meybeck et Moatar, 2010)

1.4 Synthèse

Les flux de matière, produits des concentrations et des débits, présentent des variabilités liées à ces deux variables. Leur étude n'a pas été explorée, surtout par manque de chroniques à haute résolution temporelle. Pourtant l'analyse fine peut mettre en évidence des variations liées au mélange des eaux, de tributaires d'origine variée, des impacts anthropiques comme les rejets d'origine ponctuelle ou diffuse, la rétention et la régulation par les barrages.

Walling et Fang (2003) ont pu rassembler pour l'étude des tendances des flux de MES à l'échelle mondiale, seulement 145 cours d'eau avec des chroniques de plus de 25 ans mais ils ne prennent pas en compte les incertitudes. De la même manière, les études des tendances sur les chroniques de nitrate en Amérique du Nord et en Europe, ont montré la faiblesse des données historiques (Heathwaite et al., 1997). Là encore les incertitudes sur les flux sont absentes de l'analyse.

Les différents travaux réalisés ont porté régulièrement sur un nombre limité de matériau, de bassin versants et de méthodes. La variabilité d'indicateur classique ou innovant a été reliée la plupart du temps aux incertitudes générées par une méthode (moyenne ou régression) mais les résultats produits sont rarement extrapolables à d'autres bassins, méthodes de calcul ou matériaux qui ne permet pas d'entrevoir une optimisation du réseau de surveillance pour des bassins versant de nature contrastée. Aucune étude ne s'est encore proposé de combiner les incertitudes de plusieurs

méthodes, pour plusieurs types de matériaux et sur un grand nombre de bassins versants afin de définir un cadre d'optimisation du réseau de surveillance.

L'objectif général de cette thèse est donc d'établir un cadre pour définir les incertitudes sur les flux annuels, de faire une étude statistique de ces incertitudes suivant plusieurs facteurs de contrôles afin d'optimiser la surveillance et l'utilisation des méthodes de calculs. Pour cela on se base sur un très grand nombre de données regroupant des bassins versant de tailles moyenne à grande (600 à 1 000 000km²) et pour différents types de matériaux (SDT, MES, nutriments dissous et totaux).

Les objectifs de ce travail sont de traiter les données disponibles afin de :

- i) déterminer et quantifier les incertitudes en fonction du type de polluants et des méthodes de calculs utilisées ;
- ii) analyser les incertitudes associées aux différentes méthodes d'estimation en fonction de la variabilité hydrologique et/ou de la variabilité des concentrations et/ou de la typologie des relations concentrations-débit ;
- iii) analyser l'influence de la fréquence d'échantillonnage sur les incertitudes pour toutes les méthodes de calcul des flux étudiées ;
- iv) analyser l'influence de la durée de calcul des flux sur les incertitudes : vaut-il mieux calculer un flux annuel, sur trois ans, six ans ou dix ans ? ;
- v) déterminer les conditions optimales d'utilisation des méthodes de calcul ;
- vi) proposer la base d'un système expert pour permettre d'évaluer au mieux la qualité de l'eau avec une gamme d'incertitude prédéfinie ;

L'application de ce travail vise à combiner et intégrer ces différentes informations pour optimiser le réseau de surveillance de la qualité de l'eau et ainsi construire un outil facilement utilisable par les gestionnaires et les professionnels. Cette thèse propose donc une approche originale, basée sur une base de données conséquente avec des métriques nouvelles.

2 Sites, données et méthodologie

2.1 Caractéristiques générales des sites et données

La base de données inclut 70 stations pour les MES, 47 stations pour les SDT, 20 stations pour les nutriments dissous (nitrate, ammoniacque, orthophosphate) et 14 stations pour les nutriments totaux (Phosphore total, azote Kjeldahl total), totalisant plus de 2000 années stations. Cette base de données est la plus importante utilisée à ce jour pour déterminer les incertitudes sur les flux.

2.1.1 Stations matières en suspension

La base de données est constituée à plus de 80% de rivières américaines (Figure 2-1). Ces stations couvrent une gamme très large de conditions hydrologiques, climatique, lithologique, d'occupation du sol. Les caractéristiques de chaque station sont détaillées au tableau 2-1 où les stations sont classées par valeurs croissantes de l'indicateur de durée des flux de matière, $M_{2\%}$.

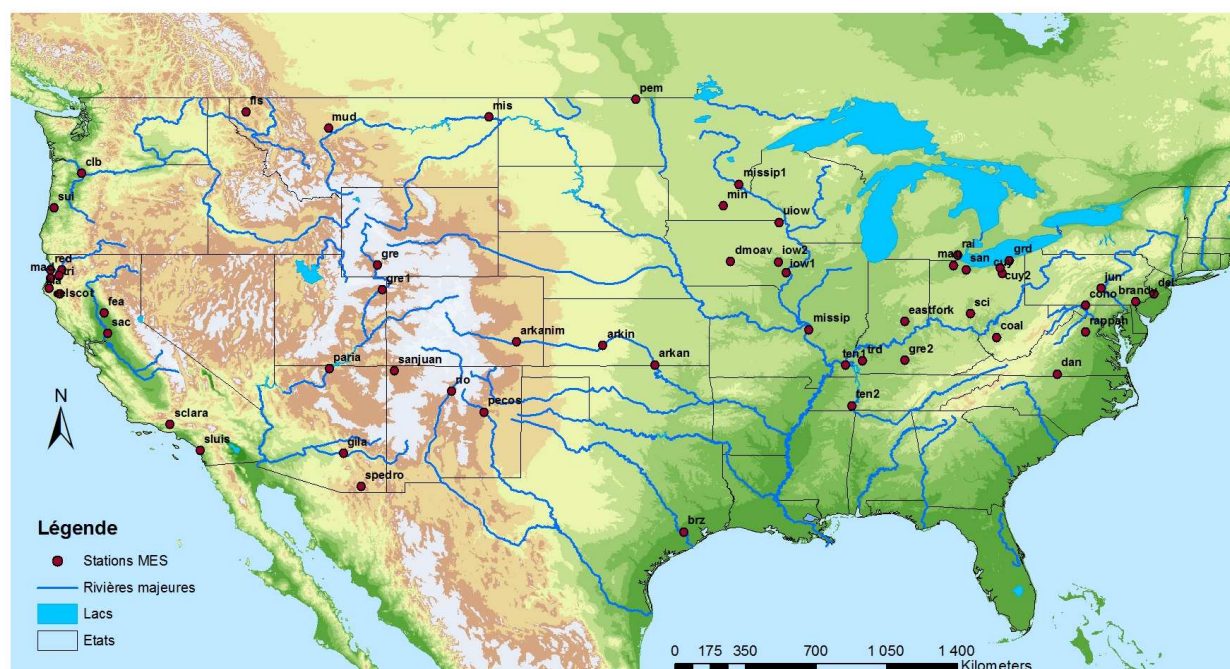


Figure 2-1 : Localisation des stations MES issues de la base de données USGS

La base de données MES est composée de stations disposant de 3 à 42 ans de données journalières de concentrations et débits. Ces stations regroupent des bassins versant de taille moyenne à très grande (500 km² à 1 800 000 km², médiane = 9 000 km²) avec des caractéristiques de variabilité hydrologique et sédimentologique contrastées. Les débits spécifiques varient de 0.05 l/s/km², pour des rivières à régime semi aride ou aride, jusqu'à 40 l/s/km² pour certaines rivières de la côte

Pacifique. Les gammes de concentrations sont également très grandes pouvant dépasser les 20 000 mg/l pour des rivières californiennes (Tramblay et al., 2010). Les flux spécifiques de MES varient de 3 t/an/km² à 7 300 t/an/km².

Ceci se traduit par des gammes de variabilités des indicateurs de durée des flux d'eau ($W_{2\%}$) et de matière ($M_{2\%}$) très élevées. Les valeurs de $M_{2\%}$ peuvent même atteindre 98%, c'est-à-dire que 98% du flux de matière (en année moyenne) est transporté en une semaine.

Différents types de relation concentrations-débits sont également représentés avec une très large majorité du type **c-C** (55 stations) puis **s-C** (13 stations) et enfin une station pour chaque type **s-S** et **c-S**

Cette base de données en MES offre donc un large panel de stations qui permet d'étudier les incertitudes sur les flux pour des rivières avec une variabilité des concentrations et des débits faible comme la Seine, jusqu'à des rivières « éphémères » de milieu aride ou semi aride, comme certaines rivières californiennes.

Tableau 2-1 : Caractéristiques générales des stations MES

Rivières	Stations	Code	BV (km²)	An	Q* l/s/km²	Y* (t/an/km²)	C* (mg/l)	M _{2%} (%)	W _{2%} (%)	b _{50asp}	b	Typologie Relation C-Q
Missouri	Culbertson, MT	mis	237030	5	1.52	21	290	16	6	1.36	0.92	c-C
Rhin	Maxau, Germany	rhin	50196	19	25.6	64	53	16	5	1.13	0.98	c-C
Seine	Poses, France	poses	65000	3	7.4	24	68	16	7	1.06	0.93	c-C
Oise	Mery, France	oise	16972	10	7.2	23	67	17	8	0.67	0.82	c-C
Charente	France	charente	7600	4	9	38	89	18	11	-0.15	0.06	c-S
Tennessee	Paducah, KY	ten1	104073	6	15.1	162	225	21	10	0.69	0.88	c-C
Marne	Neuilly, France	marne	12710	10	9.5	45	99	22	8	1.07	0.87	c-C
Sacramento	Freeport, CA	sac	65403	9	11	78	149	23	7	0.91	1.06	c-C
Des Moines	Saylorville, IA	dmoav	15122	7	5.7	257	947	23	12	0.54	0.71	c-C
Mississippi	Saint Louis, MO	missip	1805221	42	21.1	13	13	23	9	1.2	1.03	c-C
Mississippi	Anoka, MN	missip1	49448	19	5.2	13	53	23	9	1.2	0.76	s-C
Isle	France	isle	6568	4	10	14	29	24	12	0.66	0.54	c-C
Seine	Choisy, France	choisy	30710	10	7.6	20	55	25	7	1.45	0.89	s-C
Green	Green, UT	gre	116124	42	1.4	283	4245	25	11	0.67	0.96	c-C
Iowa	Wappelo, IA	iow1	8468	18	8.5	109	269	26	9	0.55	0.37	c-C
Rio Grande	Otowi Bridge, NM	rio	37025	33	1.1	132	2520	26	12	0.33	0.63	c-C
Minnesota	Mankato, OH	min	38579	27	3.4	82	506	27	15	0.35	0.39	c-C
Tennessee	Savannah, TN	ten2	85796	7	15.9	121	160	28	10	0.91	0.83	c-C
Scioto	Chillicothe, OH	sci	9982	7	10.7	106	208	28	12	0.9	0.73	c-C
Columbia	Vancouver, WA	clb	668000	6	9.16	25	57	30	6	1.7	1.6	c-C
Iowa	Wappelo, IA	iow2	32358	10	8.3	206	521	32	8	0.32	0.81	c-C
Green	Jensen, UT	gre1	76795	30	1.6	175	2297	34	11	1.12	0.92	c-C
Dordogne	à Pessac, France	dordogne	14925	4	26.5	58	46	35	8	1.46	1.08	c-C
Garonne	France	garonne	51500	4	11.2	38	71	35	8	1.83	0.92	c-C
Tradewater	Olney, KY	trd	660	6	14.5	50	72	35	18	0.68	0.36	c-C
Green	Mudfordville, KY	gre2	4331	11	20.2	266	277	36	14	0.84	0.64	c-C
Brazos	Richmond, TX	brz	116518	20	1.65	131	1667	36	15	0.97	1.19	c-C
Arkansas	Las Animas, CO	arkanim	37340	22	0.7	19	570	37	14	0.61	0.73	c-C
Little Black	Success, MO	lbl	502	5	13.8	30	46	38	20	-0.1	0.04	s-S
East Fork	Seymour, IN	eastfork	6061	13	12.8	174	285	39	16	0.58	0.5	c-C
Tennessee	Chattanooga, TN	ten3	55402	7	15.9	257	339	39	11	1.21	1.07	c-C
Cuyahoga	Independence, OH	cuy	1834	22	15.1	301	419	41	10	0.97	0.91	c-C
Cuyahoga	Old Portage, OH	cuy2	1046	8	14.3	81	119	41	10	0.97	0.83	c-C
Sandusky	Fremont, OH	san	3245	12	11.1	214	405	42	19	0.81	0.62	c-C
San Juan	Shiprock, NM	sanjuan	33400	31	1.7	552	6819	43	11	0.35	0.59	c-C
Garonne	France	garonne	51500	6	11.6	38	69	44	10	1.83	0.9	c-C
Maumee	Waterville, OH	mau	16395	20	9.4	167	373	44	19	0.84	0.44	s-C
Dan	Paces, VA	dan	6602	12	13.5	240	373	47	15	1.16	0.81	c-C
Arkansas	Arkansas City, KS	arkan	113180	13	0.5	51	2142	47	24	0.91	0.88	c-C
Raisan	Monroe, MI	rai	2698	5	0.2	63	6615	49	15	0.92	0.42	s-C
Grand	Painsville, OH	grd	1773	12	17.5	215	258	49	17	0.99	0.45	s-C
Grand	Painsville, OH	grd2	1773	11	17.1	80	98	49	17	0.99	0.37	s-C
Gave	France	gave	5430	4	31.9	75	49	49	9	2.07	1.18	c-C
Isere	France	isere	5700	5	29.8	471	332	51	6	2.81	1.74	c-C
Delaware	Trenton, NJ	del	17553	14	20.5	99	101	55	10	1.38	0.88	c-C
Conococheague	Fairview, MD	conco	1279	13	16.4	126	161	55	16	1.11	0.75	c-C
Fisher	Libby, MT	fis	2169	8	7.5	113	316	56	13	1.3	1.25	c-C
Juniata	Newport, PA	jun	8684	38	13.6	74	114	57	15	1.24	0.86	c-C
Muddy	Vaughn, MT	mud	730	12	4.5	277	1293	59	11	1.35	0.77	s-C
Mad	Arcata, CA	mad	1256	7	34.4	4725	2884	59	22	1.36	1	c-C
Coal	Alum Creek, AZ	coal	2162	4	16	552	725	61	20	1.29	0.98	c-C
Trinity	Hoopa, CA	tri	7386	9	19.2	1264	1383	62	21	1.47	1.42	c-C
Suislaw	Mapleton, OR	sui	1522	7	46	325	148	62	17	1.13	0.6	c-C
Feather	Gridley, CA	fea	9517	24	22.1	15	14	63	18	0.85	0.28	c-C
Pembina	Walhalla, ND	pem	8674	13	1	122	2562	64	32	0.93	0.47	s-C
Eel	Fort Seward, CA	eelfort	5455	9	27.5	4135	3158	65	28	1.44	1.02	c-C
Rappahannock	Remington, VA	rappah	1605	41	11.7	140	251	66	19	1.35	0.68	c-C
Brandywine	Chadds Ford, PA	brandy	813	33	17.3	165	200	69	14	1.66	0.81	s-C
Redwood	Orick, CA	red	717	14	39.1	3557	1910	69	22	1.19	1.03	c-C
Pecos	Santa Rosa, NM	pecos	6861	22	0.4	151	7928	70	33	1.42	1.18	c-C
Klamath	Orleans, CA	kla	21943	12	12.1	392	680	71	16	1.82	1.36	c-C
Gila	Solomon, AZ	gila						71	26	1	1.29	c-C
Upper Iowa	Dorchester, IA	uiow	1993	5	6.3	450	1500	75	18	1.57	1.13	s-C
Eel	Scotia, CA	eelscot	8060	20	28.3	7309	5424	76	30	1.52	1.13	c-C
Creek	Creek, CA	creek						81	23	0.89	0.44	s-C
San Pedro	Charleston, AR	spedro	3195	11	0.4	342	17955	82	48	1.37	1.44	s-C
Arkansas	Kinsley, KS	arkin	85604	15	0.05	3	1260	83	27	0.87	0.86	c-C
Paria	Lees Ferry, AR	paria	3651	27	0.2	1597	167685	83	34	2.1	2	c-C
San Luisrey	Oceanside, CA	sluis	1443	9	0.6	34.2	1197	96	44	0.55	0.36	s-C
Santa Clara	Los Angeles, CA	sclara	1618	9	1.2	1667	29173	98	61	0.88	1.07	c-C

2.1.2 Stations nutriments dissous et totaux

La base de donnée sur les nutriments regroupe les nutriments dissous (ammonium, nitrate et phosphore dissous) et les nutriments totaux (phosphore total, azote Kjeldahl). Les données de concentrations et de débits journaliers sont issues de stations localisées sur les tributaires du Lac Erié. Pour l'ammonium et les nitrates, nous disposons également des données pour trois rivières françaises : l'Oise à Méry, la Marne à Neuilly et la Seine à Choisy, qui sont localisées sur la figure 2-2. Seule la station Vermilion aux USA a été éliminée de la base de données car les données n'étaient pas exploitables.

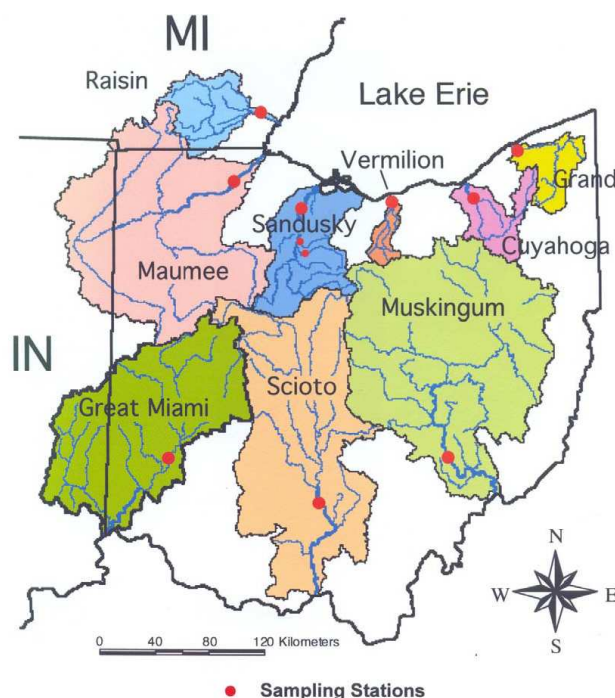


Figure 2-2 : Localisation des stations nutriments issues de la base de données des tributaires du Lac Erié

La gamme de bassin versant est moins étendue que pour les MES, allant de 1 800 à 31 000 km². Les caractéristiques de débit et charge spécifiques ainsi que l'occupation du sol sont indiquées par station dans le tableau 2-2.

Les tributaires dans la partie ouest du lac Erie sont caractérisés par un régime hydrologique influencé par la fonte des neiges et un couvert forestier important, avec des concentrations plus faibles en phosphate et nitrate, mais plus important en azote Kjeldahl. Les rivières Grand et Cuyahoga sont impactées par les activités urbaines et industrielles (Richards, 2002).

Les autres rivières tributaires du lac Erie ainsi que les stations du bassin de la Seine sont plus agricoles, ce qui explique les concentrations plus importantes en nitrate (concentration moyenne inter-annuelle pondérée par les débits entre 13 et 18 mg/l NO₃). Les caractéristiques des stations diffèrent selon les nutriments avec une variabilité des flux, $M_{2\%}$, variant de 7 à 24 % pour l'ammonium, 6 à 21% pour les nitrates, 13 à 76% pour le phosphore dissous et de 17 à 36% pour les nutriments totaux. Le comportement des concentrations en nutriments avec les débits est rarement linéaire et ainsi plusieurs types de relation C-Q sont représentés :

Nutriments dissous.

La base de données en nutriments dissous (20 stations) présente sept types de relation C-Q : **s-S** (2 stations), **s-C** (1 station), **d-D** (4 stations), **d-S** (4 stations), **c-D** (1 station), **c-S** (7 stations), **c-C** (1 stations)

Nutriments totaux.

Sur les 14 stations de la base de données en nutriments dissous, trois types de relation C-Q sont représentées : **s-C** (5 stations), **d-C** (6 stations), **c-C** (3 stations)

Tableau 2-2 : Caractéristiques générales des stations nutriments

Rivière	Stations	Var	BV (km²)	An	Q* (l/s/km²)	Y* (t/an/km²)	C* (mg/l)	Occupation du sol				M _{2%} (%)	W _{2%} (%)	b _{50sup}	b	Typologie Relation C-Q
								Agri. (%)	Urb (%)	Forêt (%)	Autre (%)					
Oise	Mery, France	NH4	16972	10	7.2	0.05	0.1	71	6	22.5	0.5	7	8	-0.37	-0.2	d – D
Seine	Choisy, France	NH4	30710	10	7.6	0.02	0.1	58.7	4.9	35.6	0.8	14	7	-0.04	-0.04	d – S
Marne	Neuilly, France	NH4	12710	10	9.5	0.05	0.1	69.2	4.2	25.9	0.7	24	8	-0.31	-0.3	d – D
Oise	Mery, France	NO3	16972	10	7.2	4.84	14.1	71	6	22.5	0.5	6	8	-0.16	0.02	c – D
Seine	Choisy, France	NO3	30710	10	7.6	6.2	17.1	58.7	4.9	35.6	0.8	7	7	-0.03	0.14	c – S
Marne	Neuilly, France	NO3	12710	8	9.5	6.8	15.0	69.2	4.2	25.9	0.7	8	8	0.06	0.16	c – S
Cuyahoga	Independence, OH	NO3	1834	22	15.1	3.86	5.4	30.4	9.6	50.1	9.9	8	12	-0.42	-0.51	d – D
Muskingum	Mc Connelsville, OH	NO3	19218	9	11.8	8.1	14.4	52	1.7	43.4	2.9	11	9	0.16	0.35	c – S
Scioto	Chillicothe, OH	NO3	9982	7	10.7	7.2	14.1	80.2	4.6	12.9	2.3	14	12	0.06	0.15	s – S
Great Miami	Miamisburg, OH	NO3	6954	6	12.2	7.5	12.9	82.1	4.7	10.3	2.9	17	14	0.06	0.13	s – S
Maumee	Waterville, OH	NO3	16395	21	9.5	8.26	18.3	89.9	1.2	7.3	1.6	17	16	0.08	0.8	c – S
Raisan	Monroe, MI	NO3	2699	21	8.4	5.29	13.2	79	2.3	14	4.7	18	14	0.32	0.78	c – S
Sandusky	Fremont, OH	NO3	3245	12	11.1	9.48	17.9	84.1	0.9	13	2	21	19	0.03	0.73	c – S
Scioto	Chillicothe, OH	PO4	9982	7	10.7	0.12	0.2	80.2	4.6	12.9	2.3	13	12	-0.02	-0.19	d – S
Great Miami	Miamisburg, OH	PO4	6954	6	12.2	0.17	0.3	82.1	4.7	10.3	2.9	18	14	0.02	-0.3	d – S
Maumee	Waterville, OH	PO4	16395	21	9.5	0.05	0.1	89.9	1.2	7.3	1.6	22	16	0.17	0.41	c – C
Raisan	Monroe, MI	PO4	2699	21	8.4	0.02	0.1	79	2.3	14	4.7	30	14	0.51	0.16	s – C
Sandusky	Fremont, OH	PO4	3245	12	11.1	0.04	0.1	84.1	0.9	13	2	31	19	0.24	0.6	c – C
Muskingum	Mc Connelsville, OH	PO4	19218	9	11.8	0.02	0.0	52	1.7	43.4	2.9	54	9	-0.16		d – D
Grand	Painesville, OH	PO4	1777	9	15	0.01	0.0	40	0.9	45.2	13.1	76	17	0.01	-0.2	d – S
Scioto	Chillicothe, OH	Ptot	9982	7	10.7	0.3	0.6	80.2	4.6	12.9	2.3	17	12	0.24	0	d – C
Muskingum	Mc Connelsville, OH	Ptot	19218	9	11.8	0.19	0.3	52	1.7	43.4	2.9	20	9	0.53	0.2	s – C
Great Miami	Miamisburg, OH	Ptot	6954	6	12.2	0.41	0.7	82.1	4.7	10.3	2.9	24	14	0.37	-0.09	d – C
Raisan	Monroe, MI	Ptot	2699	21	8.4	0.14	0.4	79	2.3	14	4.7	30	14	0.67	0.16	d – C
Maumee	Waterville, OH	Ptot	16395	21	9.5	0.34	0.8	89.9	1.2	7.3	1.6	31	16	0.49	0.25	s – C
Sandusky	Fremont, OH	Ptot	3245	12	11.1	0.36	0.7	84.1	0.9	13	2	33	19	0.52	0.41	c – C
Grand	Painesville, OH	Ptot	1777	9	15	0.17	0.2	40	0.9	45.2	13.1	36	17	0.5	0.11	d – C
Muskingum	Mc Connelsville, OH	TKN	19218	9	11.8	0.75	1.3	52	1.7	43.4	2.9	17	9	0.38	0.05	s – C
Scioto	Chillicothe, OH	TKN	9982	7	10.7	1.06	2.1	80.2	4.6	12.9	2.3	18	12	0.31	0.13	s – C
Raisan	Monroe, MI	TKN	2699	21	8.4	0.84	2.1	79	2.3	14	4.7	22	14	0.33	0.13	d – C
Great Miami	Miamisburg, OH	TKN	6954	6	12.2	1.31	2.3	82.1	4.7	10.3	2.9	22	14	0.42	0.07	d – C
Cuyahoga	Independence, OH	TKN	1834	22	15.1	1.51	2.1	30.4	9.6	50.1	9.9	22	12	0.23	0.12	c – C
Maumee	Waterville, OH	TKN	16395	21	9.5	1.45	3.2	89.9	1.2	7.3	1.6	26	16	0.31	0.08	s – C
Sandusky	Fremont, OH	TKN	3245	12	11.1	1.67	3.2	84.1	0.9	13	2	29	19	0.36	0.22	C – C

2.1.3 Stations sels dissous totaux

La conductivité électrique à 25°C est considérée ici comme un proxy de la concentration en sels dissous totaux comme cela a été démontré pour les rivières françaises (Meybeck, 1986) et est généralement utilisée en surveillance de la qualité des eaux (Chapman, 1996). Comme l'assemblage ionique ne varie pas beaucoup aux stations, la corrélation entre la conductivité à 25°C en $\mu\text{S}/\text{cm}$ et la somme des ions majeurs ($\Sigma = \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Na}^+ + \text{K}^+ + \text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^-$) exprimé en meq/l est considérée linéaire et stable pour une station donnée. Quelques rivières sont fortement concentrées comme Dolores (Utah) car NaCl domine aux faibles débits, $\text{Ca}^{2+} \text{SO}_4^{2-}$ au débit moyen et $\text{Ca}^{2+} \text{HCO}_3^-$ aux forts débits. La relation conductivité-sels dissous totaux varie. Cependant, l'influence de l'assemblage ionique reste exceptionnelle et assez limitée devant les variations de la conductivité

avec le débit. Dans la suite de ce travail, nous allons utiliser l'annotation SDT pour la conductivité électrique proxy des sels dissous totaux.

La base de données est constituée de rivières américaines (Figure 2-3). Ces stations couvrent une gamme très large de conditions hydrologiques, climatiques, lithologiques, d'occupations du sol. Les caractéristiques de chaque station sont détaillées dans le tableau 2-5 où les stations sont classées par ordre croissant de l'indicateur de durée des flux de matière, $M_{2\%}$, croissant.

La base de données en sels dissous totaux est donc composée de 47 stations avec 4 à 27 ans de données couvrant des gammes de taille de bassins versant de 700 à 1 100 000 km² (médiane= 13 000 km²). La médiane des débits spécifiques est plus faible par rapport aux stations MES et nutriments, avec un minimum de 0.01 l/s/km² pour Canadian R. Texas. En effet nous avons souhaité une gamme de concentration très étendue aussi bien pour les matières solides en suspension que pour les sels dissous totaux. Les valeurs extrêmes de conductivité électrique dépassent les 10 000 $\mu\text{S/cm}$ pour les conditions arides ou semi-arides où il y a formation d'évaporite (Texas, Arizona et Colorado).

La gamme de variation du $M_{2\%}$ est moins étendue que pour les autres paramètres avec des valeurs allant de 3 à 19%. La gamme de taille des bassins versants est quant à elle très étendue. Les différentes caractéristiques par stations sont présentées dans le tableau 2-3. Sur les 47 stations de la base de données sels dissous totaux, cinq types sont représentées avec une majorité de type **d-D** (34 stations) puis **s-D** (5 stations), **c-D** (5 stations), **s-S** (2 stations), **d-S** (1 station),



Figure 2-3 : Localisation des stations SDT issues de la base de données USGS

Tableau 2-3 : Caractéristiques générales des stations SDT

Rivière	Stations	Code	BV	An	Q*	Y*	C*	M _{2%}	W _{2%}	b _{50sup}	b	Typologie
			(Km ²)		(l/s/km ⁻²)	(t/an/km ²)	(mg/l)	(%)	(%)			Relation C-Q
Ocm	Ocmulgee, GA	ocm	6964	12	8.2	84.2	216	3	3	-0.69	-0.51	d – D
Colorado	Lee ferry, AZ	colferry	289560	10	1.4	84.5	1268	4	4	-0.07	-0.12	d – D
Missouri	Garrison, ND	misgar	44415	10	1.3	71.2	1151	4	3	0.03	0.03	s – S
Columbia	Quincy, OR	clb	665084	9	9.3	108	244	4	4	-0.21	-0.17	s – D
Pecos	Pecos, TX	pecos	91074	4	1.9	433	4788	5	10	-0.41	0.06	s – D
Missouri	Nebraska city, NE	misneb	1061441	27	1	57	1198	5	7	-0.24	-0.09	d – D
Gunnison	Gd Junction, CO	gunnison	20525	10	3.8	213	1178	6	10	-0.52	-0.48	s – D
Colorado	Cisco, UT	colcisco	62392	21	3.3	219	1394	6	12	-0.53	-0.49	d – D
Snake	Snake, ID	snake	14891	19	13	275	444	6	7	-0.14	-0.21	d – D
Oise	Mery, France	oise	16972	8	7.7	372	1015	7	7	-0.19	-0.09	s – D
Green	Green, UT	green	116111	14	1.2	55.6	973	7	11	-0.4	-0.28	d – D
Marne	Neuilly, France	marne	12710	10	9.5	395	874	7	8	-0.05	-0.02	d – D
Delaware	Trenton, NJ	delaware	17553	11	18.1	235	273	7	11	-0.3	-0.29	d – D
Clackamas	Estacada, OR	clack	1737	4	37.6	147	82	8	10	-0.18	-0.31	d – D
N Santiam	Mehama, OR	nsantiam	1694	6	52.3	145	58	8	9	-0.2	-0.19	d – D
Peace	Zolfo springs, FL	peace	2138	5	5.7	155	571	9	14	-0.35	-0.33	d – D
Arkansas	Avondale, CO	arkavon	16380	20	1.6	89	1169	9	11	-0.26	-0.33	d – D
Arkansas	Granite, CO	arkgran	1105	13	9.6	87	190	9	12	-0.21	-0.28	d – D
Dolores	Cisco, UT	dolores	11857	8	1.9	156	1725	9	22	-0.64	-0.61	d – D
Sun	Vaughn, MT	sun	4787	7	3.7	179	1016	10	15	-0.3	-0.27	d – D
Duchesne	Duchesne, UT	duchesne	11000	14	1.5	109	1527	10	18	-0.41	-0.36	d – D
Sjoaq	San Joaquin, CA	sjoaq	25097	11	2.8	99	743	10	20	-0.52	-0.5	d – D
Arkansas	Ralston, OK	arkral	141003	9	1.1	99	1891	10	24	-0.41	-0.25	c – D
Ninnescah	KS	nines	1846	8	1.8	148	1727	10	21	-0.34	-0.1	c – D
San juan	Bluff, UT	sjuan	59544	6	1	62	1303	11	8	-0.24	-0.38	d – D
Brandywine	Chadds Ford	brandy	743	8	18.9	328	365	11	15	-0.19	-0.18	d – D
Seine	Choisy, France	choisy	30710	10	7.6	292	807	11	16	-0.21	0	c – D
Potomac	Wash, DC, MA	potom	29927	10	13.3	278	439	11	16	-0.21	-0.18	d – D
North Canadian	Britton, OK	ncan	34725	8	0.2	9.5	998	12	18	0.03	-0.02	c – D
North Canadian	Yukon, OK	ncanyukon	34129	8	0.2	19	1996	13	19	-0.1	-0.02	s – D
Jackson	Gath	jacksongath	1061	9	13.8	180	274	14	18	-0.16	-0.23	d – D
Shenandoah	Front royal, VA	shenan	4230	8	12	239	418	14	17	-0.17	-0.23	d – D
Virgin	Littlefield, AZ	littlefield	13177	10	0.6	102	3572	14	20	-0.39	-0.32	d – D
Arkansas	Las animas, CO	arkanim	37324	8	0.3	40	2801	16	25	-0.33	-0.32	d – D
Wichita	Charlie, TX	wichitachar	8903	5	0.8	189	4964	16	21	-0.31	-0.23	d – D
Jackson	Falling springs, VA	jacksonfal	1061	9	13.8	180	274	17	18	-0.04	-0.23	d – S
Nwichita	Truscott, TX	nwich	2426	12	0.6	386	13516	17	48	-0.48	-0.33	d – D
Jwichita	Paducah, TX	jwichpad	1398	12	0.5	540	22691	18	48	-0.45	-0.4	d – D
Wichita	Wichita falls, TX	wichita	8129	5	0.5	140	5883	18	28	-0.37	-0.3	d – D
Rappahannock	Remington, VA	rappah	1603	10	13.3	72	114	18	20	-0.04	-0.07	d – D
Canadian	Amarillo, TX	canamar	50341	6	0.01	6	12606	19	35	-0.41	-0.07	c – D
Medina	San Antonio, TX	medina	3410	12	2.4	133	1164	19	32	-0.24	-0.22	d – D
Bird	Catoosa, OK	bird	2646	6	6.3	146	487	19	24	-0.12	-0.13	d – D
Sheyenne	Lisbon, ND	shey	21203	7	0.3	16	1121	22	27	-0.12	-0.13	d – D
Meherrin	Emporia, VA	meh	1926	4	13.1	106	170	23	22	-0.15	-0.07	s – S
Knife	Hazen, ND	knife	5799	6	0.8	56	1471	24	48	-0.25	-0.21	d – D
Redwood	Burkburnett, TX	red	53253	8	0.9	315	7354	27	37	-0.3	-0.19	d – D

2.1.4 Stations du bassin de la Seine

Deux types de données sont disponibles sur le bassin de la Seine : (i) les données de concentrations journalières provenant du Syndicat des eaux d'Ile de France (SEDIF) ; (ii) les données « qualité » mesurées de manière discrète à une fréquence mensuelle ou bimensuelle par l'Agence de l'Eau Seine Normandie (AESN).

Les données du SEDIF concernent trois stations, la Seine à Choisy, l'Oise à Méry et la Marne à Neuilly (figure 2-10) pour les MES, les nutriments et les SDT (cf. tableaux 2-1, 2-2, 2-3). Ces données sont exploitées dans la démarche générale de la thèse pour évaluer les performances des méthodes de calcul.

Sur l'ensemble des 279 stations de qualité et hydrométriques disponibles sur le bassin de la Seine, une première sélection a été réalisée en fonction du nombre de mesures de MES et de nitrates à chaque station. Ainsi pour les stations de qualité, ont été retenues celles disposant d'au moins 48 mesures sur l'intégralité de la période de suivi. Pour les stations hydrométriques, ont été sélectionnées celles qui disposaient d'au moins 350 mesures par an sur un minimum de 10 ans. Les associations entre stations de qualité et hydrométriques a ensuite été réalisées sur des critères de taille de bassins versants. La station hydrométrique est associée à la station de qualité la plus proche si la différence de taille du bassin versant entre les deux types de stations n'excède pas à $\pm 30\%$. Ainsi 279 stations de réseau de surveillance de la Seine ont été sélectionnées. Une deuxième sélection avec des bassins versants supérieurs à 500 km² a été réalisée et 64 stations ont ainsi été retenues pour l'ammonium (NH₄), les nitrates (NO₃), le phosphore total (P_{tot}) et les matières en suspension (MES). Ces stations disposent de mesures depuis les années 1970 où les fréquences de suivis vont de bimensuelles (3 stations) à bi-trimestrielles (21 stations) (Figure 2-4). Nous ne nous intéresserons dans ce travail qu'à l'étude des flux de nitrate et de MES, une analyse critique des données de phosphore et d'ammonium est nécessaire avant de calculer les flux.

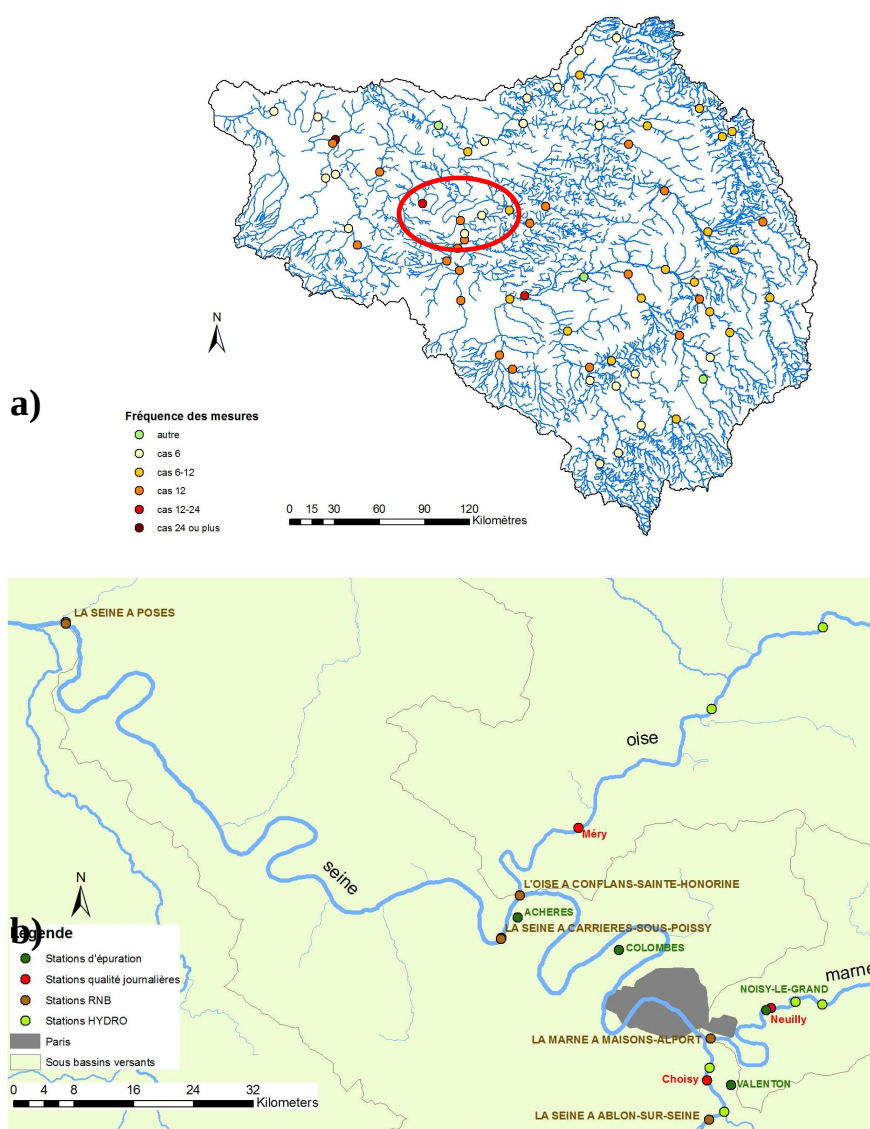


Figure 2-4 : Stations de qualité et hydrométriques utilisées sur le bassin de la Seine : a) ensemble du bassin avec les fréquences d'échantillonnage associées ; b) zoom sur les stations de qualité et hydrométriques utilisées pour l'analyse des tendances ainsi que l'emplacement des stations d'épuration.

La variabilité hydrologique ($W_{2\%}$) et hydrochimique/sédimentologique (b_{50sup}) est calculée pour chaque station à partir des débits en continu et des données discrètes des concentrations. Ces stations sont ensuite réparties dans la matrice de variabilité définie dans cette thèse. Le tableau 2-4 représente ainsi le nombre et la répartition par classe de $W_{2\%}$ et b_{50sup} des stations pour chaque type de matériaux :

Tableau 2-4 : Répartition et effectif pour chaque classe - $W_{2\%}$ / b_{50sup} - des stations sélectionnées

NO3	$b_{50sup} < -0.2$	$-0.2 < b_{50sup} < 0.2$	$0.2 < b_{50sup} < 0.8$	$0.8 < b_{50sup} < 1.4$	$b_{50sup} > 1.4$	Total
$W_{2\%} < 10$	2	25	8	0	0	35
$10 < W_{2\%} < 15$	1	24	1	0	0	26
$15 < W_{2\%} < 25$	0	3	0	0	0	3

MES	$b_{50sup} < -0.2$	$-0.2 < b_{50sup} < 0.2$	$0.2 < b_{50sup} < 0.8$	$0.8 < b_{50sup} < 1.4$	$b_{50sup} > 1.4$	Total
$W_{2\%} < 10$	0	5	8	14	8	35
$10 < W_{2\%} < 15$	0	1	7	14	4	26
$15 < W_{2\%} < 25$	0	0	0	3	0	3

Total	3	58	24	31	12	
--------------	----------	-----------	-----------	-----------	-----------	--

Toutes les gammes de variabilité hydrochimique/sédimentologique sont représentées. 45% des stations sont compris entre -0.2 et +0.2 ; 20% entre +0.2 et +0.8 ; 24% entre +0.8 et +1.4 et 11% représente les conditions extrêmes de dilution (< -0.2) ou de concentration ($> +1.4$). Trois gammes de variabilité hydrologique sont définies avec 55% des conditions de $W_{2\%} < 10\%$ et 41% des conditions $10\% < W_{2\%} < 15\%$. Trois stations seulement possèdent des $W_{2\%} > 15\%$.

2.1.5 Répartition de la base de données en fonction des indicateurs de variabilité utilisés

A partir de la typologie des relations C-Q, élaborée par Meybeck et Moatar (2010), on peut séparer l'intégralité de la base de données en fonction du type de relation C-Q en ne tenant plus compte de la nature du constituant. Ainsi trois types se dégagent avec des effectifs plus importants (Tableau 2-5) : les constituants dilués (d-D) correspondant majoritairement aux sels dissous totaux ; et les constituants concentrés en période de hautes eaux (s-C et c-C) correspondant majoritairement aux MES et quelques nutriments totaux. Les nutriments dissous ont des comportements très variés, cependant nous avons des effectifs plus faibles compte tenu d'un nombre de stations réduit.

Tableau 2-5 : Répartition des effectifs par types de relation C-Q en fonction du débit médian

	$b_{50sup} < -0.2$ Dilué (D)	$-0.2 < b_{50sup} < 0.2$ Stable (S)	$b_{50sup} > 0.2$ Concentré (C)
$b_{50inf} < -0.2$ dilué (d)	38	5	6
$-0.2 < b_{50inf} < 0.2$ stable (s)	5	5	19
$b_{50inf} > 0.2$ concentré (c)	7	6	60

Dans ce travail, nous avons élaboré une matrice qui caractérise les variabilités hydrologique, hydrochimique et sédimentologique sur la base des indicateurs de variabilité $W_{2\%}$ et b_{50sup} . Elle sera utilisée pour comparer les performances des méthodes. On observe des effectifs par classe de $W_{2\%}$ - b_{50sup} homogènes (de 5 à 15 stations par classes) à l'exception de deux conditions (b_{50sup} de -0.2 à 0.8 et $W_{2\%} > 25$) qui seront notées comme non documentées (Tableau 2-6).

Tableau 2-6 : Répartition des effectifs par classes de $W_{2\%}$ - b_{50sup}

	$b_{50sup} < -0.2$ Dilué	$-0.2 < b_{50sup} < 0.2$ Stable	$0.2 < b_{50sup} < 0.8$ Faiblement concentré	$0.8 < b_{50sup} < 1.4$ Concentré	$b_{50sup} > 1.4$ Fortement concentré
$W_{2\%} < 10$ Variabilité faible	9	12	6	11	7
$10 < W_{2\%} < 15$ Variabilité moyenne	9	5	15	10	1
$15 < W_{2\%} < 25$ Variabilité forte	10	14	8	13	3
$W_{2\%} > 25$ Variabilité très forte	7	0 Non documenté	0 Non documenté	6	4

2.2 Méthodologie

Deux méthodologies ont été utilisées dans ce travail en fonction de l'objet d'étude : i) évaluation des incertitudes des flux de polluants qui forme la partie centrale de cette thèse (Figure 2-5) et ii) estimation des incertitudes du quantile 90% des concentrations, métrique utilisée par les agences de l'eau pour évaluer la qualité des eaux. L'essentiel du travail étant basé sur les flux, seule la méthodologie sur les flux sera développée dans ce chapitre alors que celle sur les quantiles 90% des concentrations sera discutée au chapitre 7.

La méthodologie générale pour les flux est présentée à la figure 2-5. A partir d'une sélection de stations constituant une base de données conséquente, on génère des simulations de suivis discrets suivant différents intervalles d'échantillonnage par la technique de Monte-Carlo. Les flux annuels sont estimés à partir des simulations selon les différentes méthodes de calculs des flux. Ces flux annuels estimés sont comparés au flux de référence calculé à partir des données journalières. Les incertitudes déterminées à partir des erreurs sont ensuite analysées par intervalle d'échantillonnage, matériaux, méthodes et stations. Des indicateurs de variabilité hydrologique, hydrochimique et hydrosédimentaire sont estimés à partir des données journalières ou des simulations afin d'être reliés aux incertitudes. L'analyse de ces relations vise à construire un système expert d'utilisation optimale des méthodes de calculs.

Les étapes de la méthodologie sont décrites une à une dans les sections suivantes.

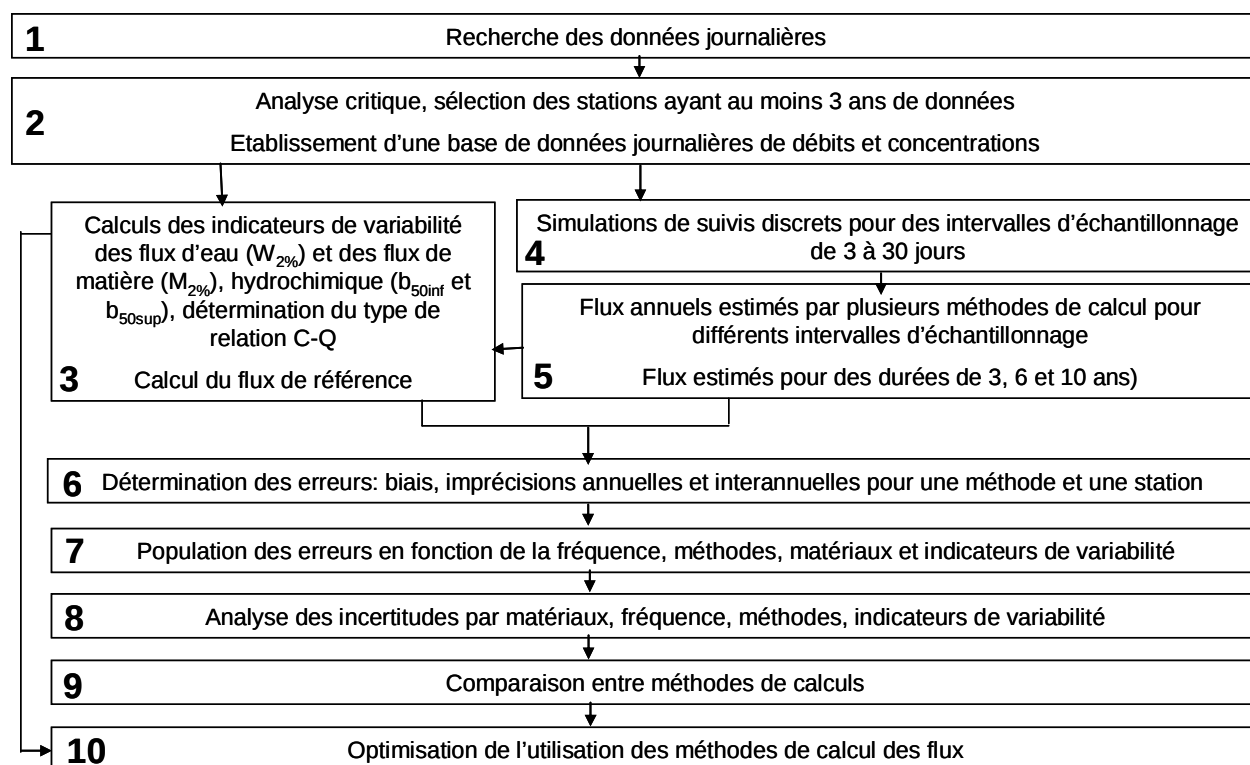


Figure 2-5 : Démarche scientifique générale pour l'étude des flux de polluants

L'ensemble des sections suivantes reprend les étapes de la méthodologie numérotées de 1 à 11.

2.2.1 Sélection des données (étapes 1 et 2)

La base de données couvre des matériaux très divers (matières en suspension, nutriments, sels dissous totaux) et des bassins versants contrastés. Pour couvrir la gamme de variabilité hydrologique interannuelle, nous avons privilégié les sites disposant de longues chroniques journalières (médiane 10 ans dans notre base de données). Nous avons aussi privilégié des réseaux de recherche établis sur du long terme qui permettent d'avoir des données homogènes (même type de prélèvement et mesure). Ces données proviennent pour les matières en suspension (MES) et les sels dissous totaux (SDT) de l'United States Geological Survey (USGS) (<http://co.water.usgs.gov/sediment/>), pour les nutriments du Ohio Tributary Monitoring Program (National Center for Water Quality Research, Heidelberg College, Ohio, USA) sur les tributaires du lac Erié et du SEDIF (Syndicat des Eaux d'Ile de France) pour les stations du bassin de la Seine. Les méthodes standardisées de collecte des données de l'USGS permettent de comparer les données entre les stations. Les concentrations moyennes journalières sont des valeurs pondérées par le temps (Porterfield, 1972). L'information détaillée sur les protocoles d'échantillonnage et la collecte des données est disponible dans Edwards et Glysson (1988) pour les MES.

2.2.2 Détermination des indicateurs de variabilité (étape 3)

Dans un premier temps, une série de descripteurs a été déterminée afin de caractériser la gamme de variation des concentrations, débits, flux au niveau des stations :

- Q^* , débit spécifique (échelle annuelle, interannuelle) (m^3/s)
- Q_{50} , débit spécifique médian, descripteur de la distribution des débits journaliers (m^3/s)
- C^* , concentration moyenne pondérée par les débits (mg/l)
- Y^* , charge spécifique des polluants en tonnes/an/km²
- $W_{2\%}$, le % du flux d'eau s'écoulant en 2% du temps sur la période d'étude par débits classés décroissants. Il s'agit d'un descripteur de variabilité hydrologique pendant la période des hautes eaux. Il est ainsi déterminé pour l'ensemble des années ($W_{2\%}$ interannuel) et par année ($w_{2\%}$ annuel) sur la base des débits journaliers.
- $M_{2\%}$, le % du flux de matière s'écoulant en 2% du temps sur la période d'étude par flux classés décroissants. Il s'agit d'un descripteur de variabilité des flux de matière. Il est ainsi déterminé pour l'ensemble des années ($M_{2\%}$ interannuel) et par année ($m_{2\%}$ annuel) sur la base des données journalières de concentrations et de débit. Des valeurs fortes de ces deux descripteurs ($W_{2\%}$ et $M_{2\%}$) vont ainsi définir une variabilité importante des flux de matière ou d'eau pour les rivières.
- b , pente de la relation $\log C - \log Q$, pour l'intégralité des données

- b_{50sup} , exposant de la régression Log C- Log Q, pour les valeurs supérieures au débit médian Q_{50} . Il peut être déterminé à partir des chroniques de surveillance simulées et également à partir des données journalières.
- b_{50inf} , exposant de la régression Log C- Log Q, pour les valeurs inférieures au débit médian Q_{50} . Ces deux descripteurs (b_{50inf} et b_{50sup}) vont servir à définir les types de relation C-Q tels que décrits au tableau 1-10 (chapitre 1).

2.3 Simulation des suivis discrets pour des intervalles d'échantillonnage de 3 à 30 jours (étape 4)

Afin de reproduire des suivis de surveillance à différents intervalle d'échantillonnage, des simulations de suivis discrets avec des intervalles de prélèvement de 1 à 30 jours ont été générées sur la base des données journalières par la technique de Monte-Carlo. Cette technique permet de créer aléatoirement un suivi discret possible aux intervalles souhaités. Par exemple, pour un intervalle mensuel, une date est tirée au sort à partir du 1^{er} mois de la base de données puis ensuite un intervalle de moyenne 30 jours et d'écart type 4 jours (Figure 2-6).

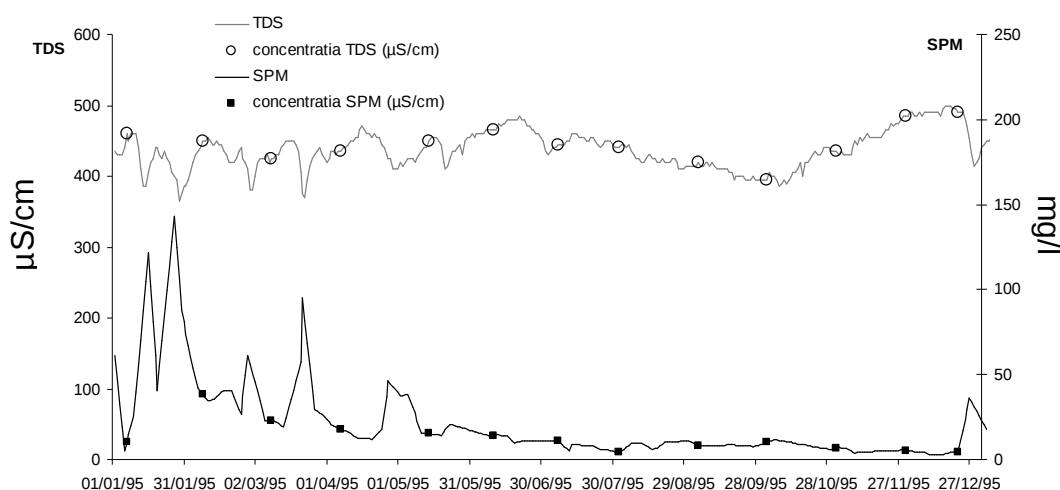


Figure 2-6 : Exemple d'un échantillonnage discret à un intervalle d'échantillonnage mensuel sur une année

Afin de traiter statistiquement les données, 50 simulations de suivis discrets sont générées pour un intervalle et une station. Le choix de 50 simulations ou « tirages » a été fait suite aux travaux de Moatar et Meybeck (2007) (Figure 2-7).

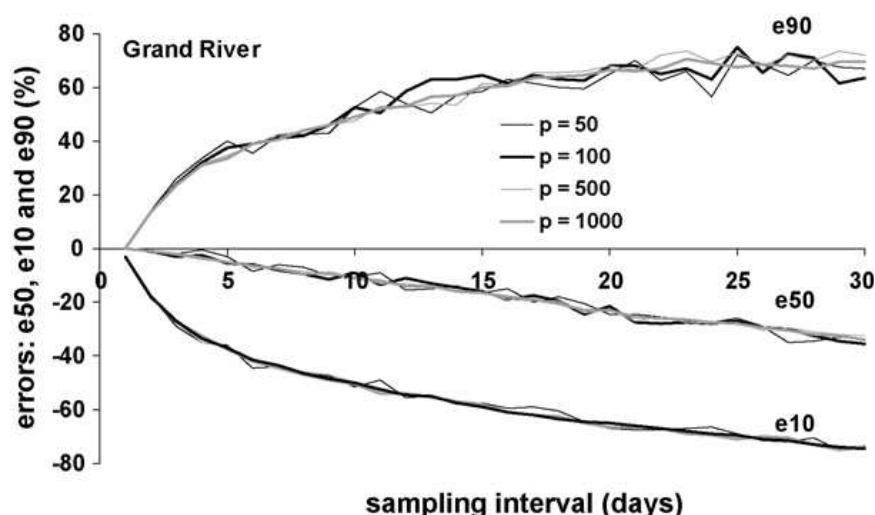


Figure 2-7: Evolution des quantiles des erreurs sur les flux annuels de MES (e10, e50, e90, valeurs interannuelles) pour la rivière Grand en fonction de l'intervalle d'échantillonnage (d, jours) et le nombre de tirages au sort ($p = 50, 100, 500, 1000$) (Moatar et Meybeck, 2007).

Ces auteurs ont montré en effet que les quantiles 10, 50 et 90% des erreurs restent (figure 2-7) similaires pour des intervalles d'échantillonnage de 3 à 30 jours lorsque le nombre de simulations varie de 50 à 1000. Ce choix de 50 tirages est donc le compromis entre un résultat fiable et des temps de calcul raisonnable permettant l'utilisation de plusieurs méthodes à plusieurs stations.

2.3.1 Description des méthodes de calculs (étape 5)

Neuf méthodes de calculs des flux ont été retenues regroupant des méthodes fréquemment utilisées (méthodes de régression et de moyennes) comme des méthodes plus récentes (basée sur la distribution des concentrations). Elles sont classées ici en cinq catégories : i) les méthodes basées sur les moyennes des concentrations et des débits ; ii) les méthodes basées sur les régressions log C-log Q ; iii) les méthodes basées sur les régressions log C-log Q segmentées au débit médian ; iv) les méthodes basées sur les séparations d'hydrogramme ; v) les méthodes basées sur la distribution statistique des concentrations.

2.3.1.1 Méthodes basées sur les moyennes (DWC et DWC*)

La méthode du produit de la concentration moyenne pondérée par les débits et le débit moyen est utilisée dans cette thèse sous le nom de méthode **DWC** (pour *discharge weighted mean concentration method*). Elle sera également testée avec la correction de Beale (1962) notée **DWC***. La méthode DWC est donc basée sur le calcul de la concentration moyenne pondérée par les débits qui est ensuite multiplié par le débit moyen :

$$Flux\ annuel = K \frac{\sum_{i=1}^n C_i Q_i}{\sum_{i=1}^n Q_i} \bar{Q} = K \times \bar{C} \times \bar{Q}$$

avec : C_i = concentration instantané au moment du prélèvement i (mg/l), Q_i = débit instantané au moment du prélèvement i (m^3/s) ; $\bar{Q}$ = module annuel (m^3/s), déterminé à l'aide de la chronique journalière des débits ; C^* = concentration moyenne pondérée par les débits (mg/l) ; n = nombre de prélèvements sur une année ; K = facteur de conversion du flux pour un résultat en tonnes/an (pour C_i en mg/l et Q_i en m^3/s ; $K = 31.536$)

Cette méthode a été utilisée entre autres par Verhoff et al., (1980) et Walling et Webbbs (1981)

La méthode a été ensuite corrigée par Beale (1962), pour réduire le biais lié au manque de données sur la gamme complète de débit et de concentration, et se définit par :

$$Flux\ annuel = K \frac{\sum_{i=1}^n C_i Q_i}{\sum_{i=1}^n Q_i} \bar{Q} \times CF$$

Avec :

$$CF = \frac{\left[1 + \frac{1}{n} \left(\frac{Slq}{\bar{Q}} \right) \right]}{\left[1 + \frac{1}{n} \left(\frac{Sq^2}{\bar{Q}^2} \right) \right]}$$

$$Slq = \frac{1}{n-1} \left[\sum_{i=1}^n Q_i^2 C_i - (n \bar{Q} \bar{C}) \right]$$

$$Sq^2 = \frac{1}{n-1} \left[\sum_{i=1}^n Q_i^2 - (n \bar{Q}^2) \right]$$

CF = facteur de correction de Beale (Littlewood, 1995) ; $\bar{C}$ = flux moyen journalier pour les jours où les concentrations sont connues ; $\bar{Q}$ = débit moyen journalier pour les jours où les concentrations sont connues (en m^3/s)

2.3.1.2 Méthodes basées sur les régressions C-Q (IRC et IRC*)

Les régressions sont effectuées sur l'intégralité des valeurs C-Q issues de la simulation d'échantillonnage (soit pour un intervalle d'échantillonnage mensuel sur 10 ans : 120 valeurs). Cette méthode est notée ici **IRC** (pour *Integral Rating Curve*). La méthode IRC consiste donc en une reconstitution des concentrations manquantes par une régression de la forme :

$$\log \hat{C} = a + b \log Q \text{ avec } a = \log \alpha \text{ et } b = \beta$$

Les flux annuels sont ensuite calculés en sommant le produit des débits et des concentrations estimées (pour les jours manquants) et des concentrations mesurées (pour les jours échantillonnés) :

$$Flux\ annuel = K \sum_{i=1}^{365-n} \hat{C}_i \times Qi + K \sum_{i=1}^n C_i \times Qi$$

avec $\hat{C}_i$ = Concentration estimée d'après la régression (mg/l) ; a et b = paramètre de la régression.

Pour corriger la sous estimation due à la transformation logarithmique de la relation C-Q, Ferguson (1986) développe un facteur de correction qui est appliqué à la méthode IRC. Cette méthode corrigée est par la suite appelée la méthode **IRC***. La correction de Ferguson se définit par :

$$\hat{C}_c = \alpha Q^\beta \times CF$$

$$CF = \exp(2.651 \sigma^2)$$

σ correspond à l'écart type de l'estimation des concentrations

2.3.1.3 Méthodes basées sur les régressions segmentées (SRC₅₀ et SRC₅₀*)

Les relations log C- log Q n'étant pas toujours linéaires, on se propose de segmenter le jeu de données en fonction d'un critère Q₅₀, correspondant au débit médian (Figure 2-8). Cette méthode est appelée par la suite **SRC₅₀** (*Segmented Rating Curve*). La pente de la régression est calculée pour les valeurs en dessous (b_{50inf}) et au dessus (b_{50sup}) du débit médian, Q₅₀.

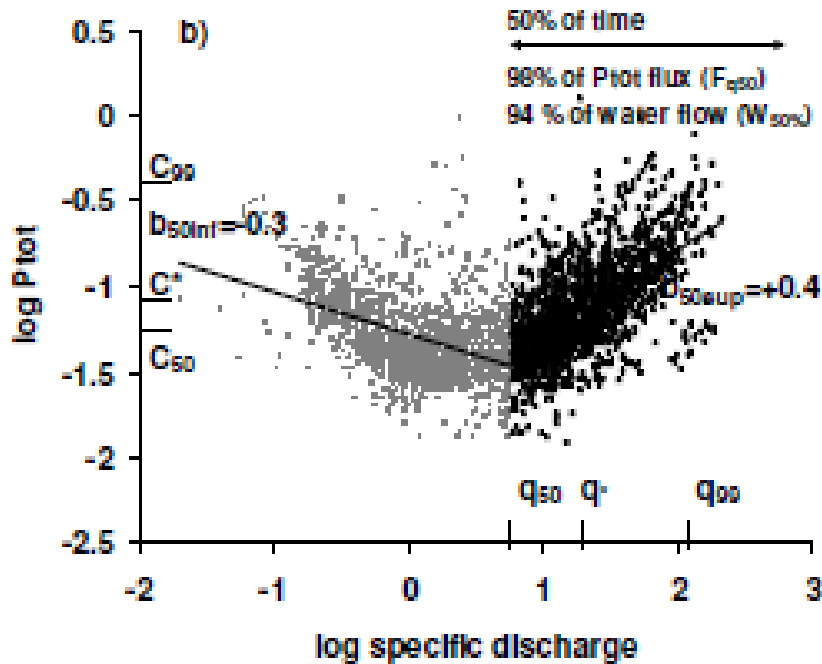


Figure 2-8: Régressions linéaires pour les valeurs en dessous et au dessus du débit médian avec le pourcentage du flux d'eau et de matière pour 50% du temps (d'après Meybeck et Moatar, 2010)

On estime donc les concentrations en fonction du débit en utilisant les régressions appropriées :

$$\log \hat{C} = a_{50inf} + b_{50inf} \log Q \text{ si } Q < Q_{50}$$

$$\log \hat{C} = a_{50sup} + b_{50sup} \log Q \text{ si } Q > Q_{50}$$

Les flux annuels sont ensuite calculés en sommant le produit des débits et des concentrations estimées (pour les jours manquants) et des concentrations mesurées (pour les jours échantillonnés). Comme pour la section 2.1.4.2, le facteur de correction de Ferguson est appliqué aux deux régressions effectuées. Cette méthode sera définie par la suite sous le nom de méthode **SRC50***

2.3.1.4 Méthode basée sur la séparation d'hydrogramme (HS et HSM)

Une régression linéaire multiple est utilisée à partir des proportions des écoulements de base et de ruissellement au moment des prélèvements ($\frac{Q_b}{Q}$ et $\frac{Q_r}{Q}$ respectivement), et des concentrations mesurées. Cette méthode fait l'hypothèse d'une concentration constante dans les composantes de débit et sera dans la suite de la thèse nommée méthode **HS** (*Hydrograph Separation*). On a donc une équation de la forme :

$$\hat{C} = C_b \frac{Q_b}{Q} + C_r \frac{Q_r}{Q} + \varepsilon$$

avec $\hat{C}$ = Concentration estimée (en mg/l) ; Q = Débit au jour du prélèvement (en m³/s) ; Q_b et Q_r = débit de base et de ruissellement (en m³/s) ; C_b et C_r = paramètres de la régression correspondant à la concentration dans le débit de base et dans le ruissellement. Les flux annuels sont ensuite calculés en sommant le produit des concentrations estimées et des débits journaliers.

D'après les travaux de Bustillo (2005) sur la Garonne, une nouvelle méthode de calcul des flux basée sur la séparation d'hydrogramme a été testée. Sur la base de la méthode HS, un module quadratique dépendant uniquement du ruissellement est ajouté à la régression multiple. Cette méthode est appelée par la suite la méthode **HSM** (*Hydrograph Separation Modified*). Ce module suggère une variation linéaire des concentrations avec le débit de ruissellement qui se traduit par :

$$C_r = C_{r1} + C_{r2} Q_r$$

Si l'on remplace dans l'équation de la méthode HS cela donne :

$$\hat{C} = C_b \frac{Q_b}{Q_i} + C_{r1} \frac{Q_r}{Q_i} + C_{r2} \frac{(Q_r^2)}{Q_i} + \varepsilon$$

Gonzales et al. (2009), dans une étude comparative des méthodes de séparation d'hydrogramme, ont montré que les meilleures méthodes sont les méthodes de *Rating Curve/enveloppe* (Sellinger, 1996 ; Kliner et Knezek, 1974) et les méthodes de filtrage autorécurssif d'Eckhardt (2005). Cette dernière a donc été employée dans ce travail pour séparer les écoulements et déterminer les deux composantes, ruissellement et débit de base, du débit total.

La méthode complète de séparation d'hydrogramme est détaillée dans le travail d'Eckhardt (2005) et se base sur les données journalières de débits pour l'année d'étude afin de distinguer la chronique des écoulements de base (Q_b) et celle de ruissellement (Q_r). Pour cela, on utilise la formule développée par Eckhardt (2005) :

$$Q_b(t) = \frac{(1 - BFI_{\max}) a Q_b(t-1) + (1 - a) BFI_{\max} Q(t)}{1 - a BFI_{\max}}$$

$$\text{avec } Q_r(t) = Q(t) - Q_b(t)$$

Où $Q_b(t)$ = débit de base au temps t ; $Q_b(t-1)$ = débit de base au temps $t-1$; $Q(t)$ = débit total au temps t ; $BFI_{\max}$ = indice du débit de base (Indice définissant la proportion du débit de base sur le débit total) ; a = coefficient de tarissement correspondant à la vidange des nappes.

Une fois les concentrations reconstituées, le flux annuel est calculé comme précédemment en sommant le produit des concentrations estimées et des débits journaliers.

2.3.1.5 Méthode basée sur la distribution statistique des concentrations

Cette méthode proposée par Mailhot et al. (2008), appelée par la suite méthode **DC** (Distribution des Concentrations), considère la concentration comme une variable aléatoire qui peut être représenté par une distribution statistique dont les paramètres sont fonction des débits et du jour calendaire. Le modèle est donc défini par une loi de distribution (log-normal et Gamma dans la présente étude) et un modèle de moyenne décrivant la relation fonctionnelle entre les paramètres de la distribution et les covariables et un modèle de coefficient de variation des concentrations. Cette méthode a été évaluée au cours d'un stage de quatre mois au sein de l'INRS-ETE. Pour des raisons pratiques, la méthode a été simplifiée par rapport à la méthode originale de Mailhot et al. (2008) afin de pouvoir être comparée aux autres méthodes. Il est à noter que, dans la méthode originale, la méthode ne donne pas une valeur de flux mais une distribution de ce flux annuel. Par ailleurs la dépendance au jour julien n'a pu être testée pour des raisons pratiques mais également parce que l'utilisation des débits comme seule covariable a donné des résultats satisfaisants. Il faut également signaler que la méthode originale a été testée sur une rivière à forte composante nivale d'où l'intérêt de la dépendance aux jours juliens (Mailhot et al., 2008). La méthode se décompose en trois étapes.

1- Sélection de la loi de probabilité.

Deux distributions statistiques ont été testées, à savoir la loi Log-Normal et la loi Gamma. Les fonctions de densité de probabilité des lois sont données respectivement par les expressions suivantes :

$$f_{LN}(s|\mu, \sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(\ln s - \mu)^2}{2\sigma^2}}$$

$$f_G(s|\alpha, \beta) = \frac{\beta^\alpha}{\Gamma(\alpha)} s^{\alpha-1} e^{-\beta s}$$

μ , σ , α et β sont les paramètres des distributions définis.

Cette dépendance est définie à travers un modèle multiplicatif composé d'un modèle de moyenne et d'un modèle de coefficient de variation.

2- Modèles multiplicatifs : Evaluation des paramètres (moyenne, CV)

28 modèles par simulation sont testés : 2 distributions x 7 modèles de moyenne x 2 modèles de coefficient de variation (tableau 2- 7)

Tableau 2-7 : Description des distributions des modèles de moyennes et de coefficient de variation utilisés dans la méthode DC

Distribution statistique	Moyenne	Variance	
Log-normal	$e^{\mu+\sigma^2/2}$	$(e^{\sigma^2} - 1)e^{2\mu+\sigma^2}$	
Gamma	α / β	α / β^2	
Modèle de moyenne ($g1(Q)$)	Formules $E(C Q) = a_0 \cdot g1(Q)$		Nb param
Constant	a		1
Linéaire	$a Q + b$		2
Quadratique	$a Q^2 + b Q + c$		3
Loi de puissance	$a Q^b + c$		3
Exponentielle de loi de puissance	$\exp(a Q^b + c)$		3
Gaussienne	$a (1 - \exp(-3 Q^2 / b^2))$		2
Gaussienne linéaire	$a (1 + b Q - \exp(-3 Q^2 / c^2))$		3
Modèle de CV ($g2(Q)$)	Formules $CV(C Q) = \sqrt{\text{var}(C Q)} / E(C Q)$		
	$CV(C Q) = \lambda \cdot g2(Q)$		
Constant	k		
linéaire	$kQ + b$		

a , b , c , k sont les paramètres des modèles à estimer.

Les paramètres de la moyenne et du coefficient de variation (a , b , c , k , a_0 et λ) sont estimés à partir de la simulation d'échantillonnage.

3- Sélection du meilleur modèle

Le « meilleur » des 28 modèles est sélectionné en déterminant le maximum de vraisemblance. On utilise le critère AIC (Akaike Information Criterion).

$$AIC = -2 \ln L(\theta) + 2k$$

Avec $L(\theta)$ correspondant à la log vraisemblance et k le nombre de paramètres.

En plus du AIC, un autre critère a été ajouté par rapport à la méthode originale pour éliminer les modèles aberrants. En effet la méthode fait l'hypothèse que chaque valeur de concentration possède le même poids, les modèles sont donc fortement influencés par les bas débits, mais ce sont les forts débits qui déterminent l'essentiel des flux. On extrait donc d'une simulation d'échantillonnage donnée les valeurs maximales de concentration et de débit (C_m et Q_m respectivement) ainsi que l'écart type des concentrations, σ_c . Si la concentration estimée par le modèle évalué sur l'ensemble des valeurs pour le débit maximale des données respecte la condition suivante alors le modèle est retenu :

$$|C(Q_m) - C_m| < \sigma_c$$

Le modèle sélectionné doit donc répondre au critère précédent et avoir le AIC le plus petit.

4- Application

Afin de pouvoir être comparé aux autres méthodes, seule la moyenne de la loi de distribution est utilisée pour reconstituer les concentrations à partir des débits journaliers.

Si l'on prend l'exemple d'une loi de distribution log-normal, les concentrations sont reconstituées par :

$$\hat{C} = \left(e^{\mu + \sigma^2 / 2} \right)$$

$$\text{avec } \mu = \ln \left(\frac{a_0 \cdot g1(Q)}{\sqrt{\ln(\lambda^2 \cdot g2(Q) + 1)}} \right)$$

$$\text{et } \sigma = \sqrt{\ln(\lambda^2 \cdot g2(Q) + 1)}$$

a_0 et λ sont constants, $g1$ et $g2$ correspondent au modèle de moyenne et au modèle de CV respectivement (tableau2- 1).

Le flux annuel est ensuite calculé en sommant le produit des concentrations estimées par les débits journaliers.

Toutes les méthodes décrites dans cette section seront reprises dans les chapitres suivants et nommées par leurs acronymes résumés au tableau 2-8.

Tableau 2-8 : Récapitulatif des méthodes testées et acronymes associés

Descriptions	Noms
Méthode des concentrations moyennes pondérée	DWC
Méthode des concentrations moyennes pondérée avec correction de Beale	DWC*
Méthode de régression intégrale	IRC
Méthode de régression intégrale avec correction de Ferguson	IRC*
Méthode de régression segmentée	SRC₅₀
Méthode de régression segmentée avec correction de Ferguson	SRC50*
Méthode de séparation d'hydrogramme	HS
Méthode de séparation d'hydrogramme modifié	HSM
Méthode de distribution statistique des concentrations	DC

2.3.2 Détermination des incertitudes sur les flux (étapes 7 et 8)

A partir de la base de données journalières de concentrations et de débits, les flux annuels sont calculés en sommant les produits des concentrations et débit journaliers sur une année. Ce flux ainsi calculé sera désigné comme le flux de référence. A partir des 50 simulations d'échantillonnage effectuées, autant de flux annuels sont estimés en fonction de différentes méthodes de calculs. Les erreurs relatives sont donc déterminées entre le flux annuel de référence et le flux annuel estimé selon :

$$\text{Erreurs relatives}(\%) = ((\text{Flux estimé} - \text{Flux référence}) / \text{Flux référence}) * 100$$

Nous disposons donc par exemple pour une station de 10 ans de données journalières, 500 erreurs (50 erreurs annuelles * 10 ans). A partir de ces erreurs (Figure 2-9) sont déduites les incertitudes selon Trois critères que sont le biais, l'imprécision ainsi que l'erreur quadratique moyenne (RMSE pour Root Mean Square Error).

Pour ces trois critères, il existe deux échelles d'étude définies par :

- l'échelle interannuelle correspondant dans notre exemple aux 500 erreurs sur les flux annuels (50 valeurs annuelles x 10 ans)
- l'échelle annuelle correspondant aux 50 erreurs par an sur les flux annuels

Ainsi le biais annuel se définit comme la médiane des 50 erreurs annuelles et le biais interannuel comme la médiane des erreurs pour toutes les années, ce qui correspondrait dans notre exemple à la médiane des 500 erreurs. L'imprécision se définit comme la différence entre le quantile 90% et le quantile 10% des erreurs, soit pour une année donc sur 50 valeurs (imprécisions annuelles) soit pour toutes les années donc sur les 500 erreurs (imprécisions interannuelles). Le RMSE quant à lui combine le biais et l'imprécision, il est calculé de la manière suivante :

$$RMSE = \sqrt{(\text{biais})^2 + (\text{imprécisions})^2}$$

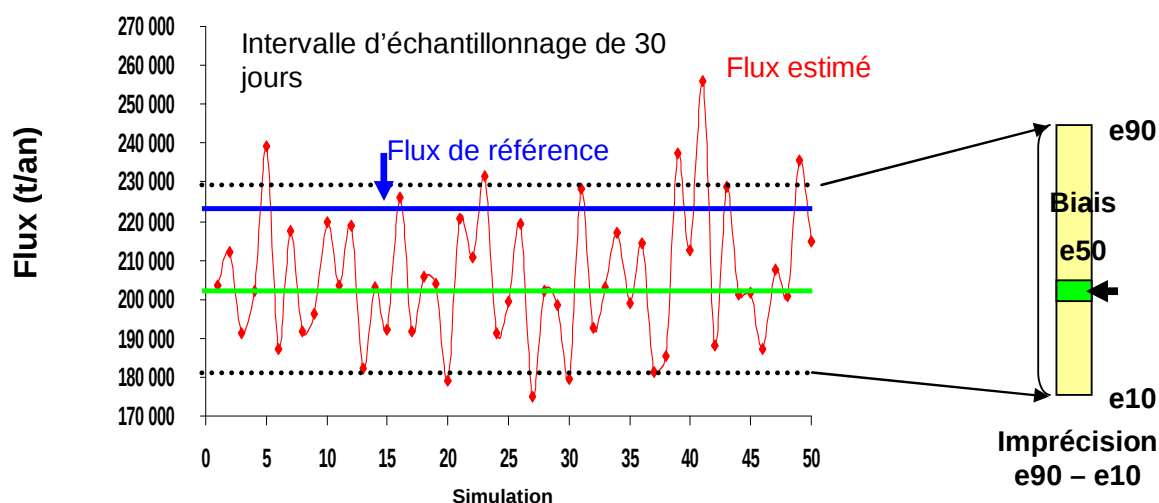


Figure 2-9: Détermination du biais et de l'imprécision à l'échelle interannuelle

Outre l'imprécision interannuelle, la moyenne des imprécisions annuelles est également calculée. L'imprécision interannuelle renseigne sur la dispersion des erreurs d'une méthode de calcul sur toutes les années étudiées sans prendre en compte la variabilité hydrologique d'une année sur l'autre, alors que la moyenne des imprécisions annuelle renseigne sur la dispersion des erreurs chaque année. Ceci donne deux informations différentes et complémentaires.

2.3.3 Analyse et comparaison des performances des méthodes de calcul (étapes 9 et 10)

Afin de comparer les performances des méthodes de calculs sur un grand nombre de stations, un emboîtement des différentes données est nécessaire. Cette démarche est définie à la figure 2-10. Les incertitudes sont donc représentées, dans un premier temps pour une station, un intervalle d'échantillonnage, une méthode et un type de matériaux (Figure 2-10a). Les erreurs sont calculées pour chaque année (An1, An 2...) et pour toutes les années confondues (Interan S1). Le niveau d'analyse supérieur est d'intégrer les incertitudes interannuelles pour toutes les stations pour un même paramètre de qualité de l'eau et pour une méthode (Figure 2-10b). Les erreurs interannuelles interstations sont calculées pour chaque méthode de calcul des flux et sont ainsi comparés sur cette base pour évaluer leurs performances (Figure 2-10c). Les boîtes à moustache représentées à la figure 2-10c intègrent donc les erreurs interannuelles pour toutes les stations pour un type de matériaux (MES, Nutriments...) sans tenir compte de leurs variabilités et leurs caractéristiques contrastées.

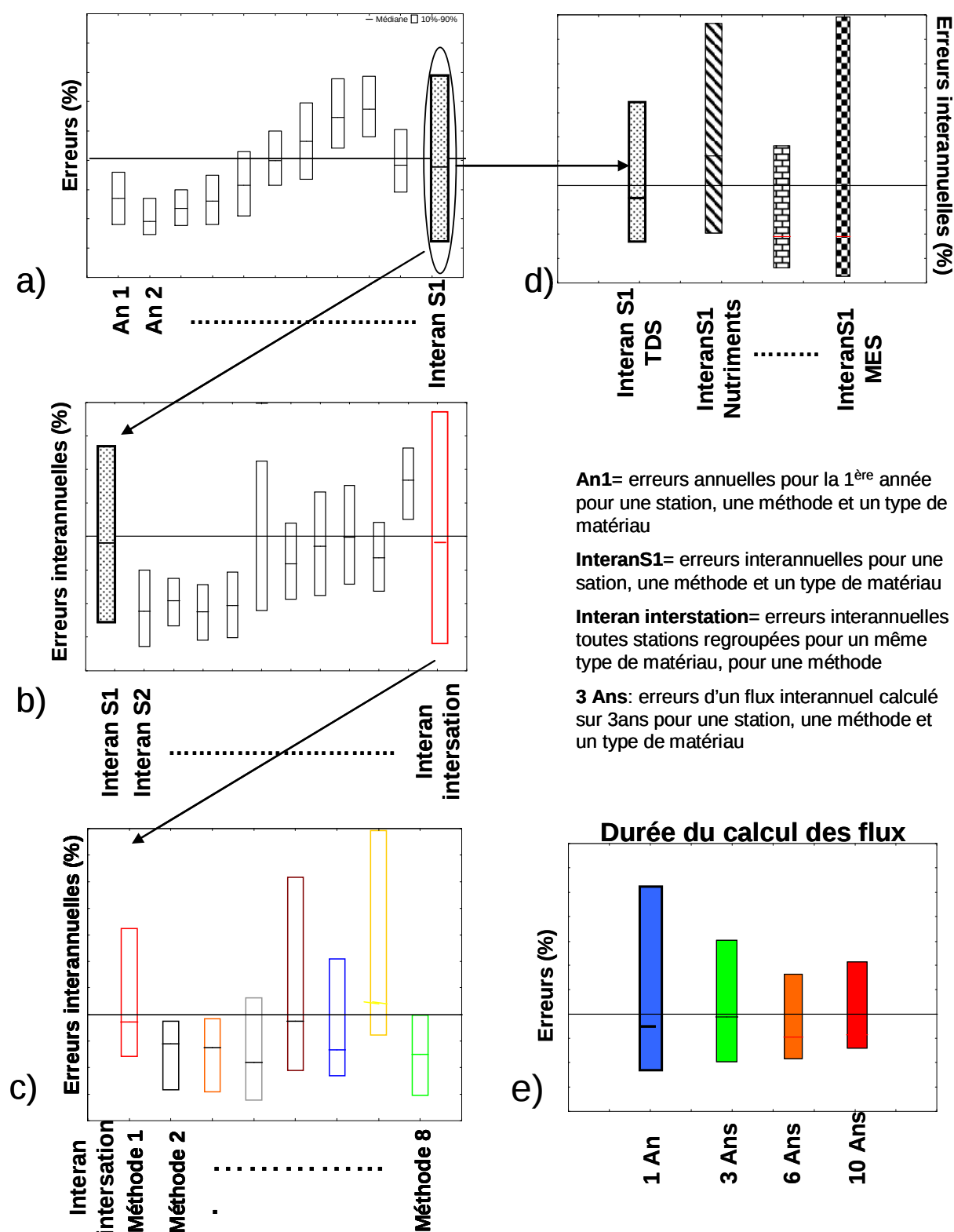


Figure 2-10: Evaluation des incertitudes : a) comparaison des erreurs annuelles pour une méthode, une station et un paramètre ; b) comparaison interstations des erreurs interannuelles pour une méthode et un paramètre ; c) comparaison des performances des méthodes à partir des erreurs interannuelles interstations ; d) comparaison des erreurs interannuelles pour une station, et une méthode pour des matériaux différents, e) erreurs sur les flux interannuels pour des durées de calcul de 1, 3, 6 et 10 ans.

Les erreurs interannuelles peuvent également être comparées pour une même station en fonction du paramètre de qualité de l'eau étudié (Figure 2-6d).

Toutes les étapes précédentes (2.1.2 à 2.1.5) ont ainsi été réalisées pour des simulations de surveillance de 3 à 30 jours afin de déterminer l'impact de la fréquence d'échantillonnage.

2.3.4 Influence de la durée du calcul des flux (étape 6 bis)

Toutes les étapes précédentes de la méthodologie se consacrent à l'étude des erreurs sur les flux annuels. Les erreurs ont donc été déterminées sur la même méthodologie mais avec des flux calculés sur 3, 6 et 10 ans. Ces calculs ont été réalisés afin de déterminer l'impact de la durée du calcul des flux sur les erreurs d'évaluation du flux de MES, NH₄, Nitrate et SDT pour les rivières Oise, Marne et Seine.

2.3.5 Optimisation des méthodes de calcul des flux

Afin de déterminer les règles d'optimisation des flux pour l'ensemble des constituants dissous et particulaire, organique et inorganique, on s'abstrait de la nature du constituant pour ne retenir que sa variabilité statistique. Les stations ne sont ainsi plus regroupées par type de constituants mais en fonction de descripteurs $W_{2\%}$ et b_{50sup} . Ainsi quatre classes de $W_{2\%}$ et cinq classes de b_{50sup} ont été définies :

$W_{2\%}$: <10% ; de 10% à 15% ; de 15% à 25% ; >25%

b_{50sup} : < -0.2 : composant dilué, la plupart des SDT, ainsi que certains ortho phosphates et ammonium à l'aval de rejets d'eaux usées urbains ; de -0.2 à 0.2 : composant stable, certains SDT en région karstique ou des variations saisonnières comme pour les nitrates ; de 0.2 à 0.8 : composant faiblement concentré, le phosphore total et l'azote Kjeldahl ainsi que les MES pour les bassins de bas relief ; de 0.8 à 1.4 : composant concentré, MES dans les bassins à potentiel érosif modéré ; > 1.4 : composant très concentré, MES dans les bassins à fort potentiel érosif.

On définit ainsi une **matrice générale qui caractérise les variabilités des constituants et des débits**. Elle sera utilisée par la suite pour comparer les performances des méthodes et optimiser les fréquences d'échantillonnage. Une méthode est considérée comme acceptable lorsque les biais interannuels (e_{50}) sont compris entre $\pm 10\%$ et les imprécisions interannuelles sont dans la limite $\pm 30\%$ ($e_{90} - e_{10} < 60\%$).

PARTIE II : Evaluation et
intercomparaison des performances des
méthodes de calculs des flux de matières
(MES, SDT, nutriments dissous et totaux)

3. Analyse des incertitudes générées par les méthodes basées sur les moyennes (DWC, DWC*).

Les méthodes basées sur les moyennes des concentrations et des débits, décrites au chapitre précédent, sont utilisées fréquemment par les chercheurs et les gestionnaires (Littlewood, 1995, Moatar et al., 2006, OSPAR). Cependant, les erreurs associées à ces méthodes ne sont connues que pour quelques bassins et pour un nombre limité de matériaux, le plus souvent les MES et les nutriments. Moatar et al. (2006) ont travaillé sur une base de données (36 stations) pour la méthode des concentrations moyennes pondérées par les débits (voir chapitre 2.1.4.1, DWC) qui a été étendue dans le cadre de cette thèse à 151 stations. L'ajout du facteur de correction de Beale (1962) a également été testé (cf §2.1.4.1).

L'objectif est ici de faire une analyse complète de ces méthodes sur un grand nombre de stations pour différents matériaux tels que les MES, les nutriments et les ions dissous. Il s'agit de : i) évaluer et quantifier les performances des différentes méthodes testées en terme de biais et d'imprécisions à partir de tirages réalisés avec un intervalle d'échantillonnage mensuel (§ 3.1) ; ii) évaluer et quantifier l'apport du facteur de correction de Beale (1962) (§ 3.2) ; iii) déterminer les performances en fonction de la variabilité des flux d'eau et de matière caractérisée par les indicateurs $W_{2\%}$ et $M_{2\%}$, et de l'exposant de la régression C-Q pour les valeurs supérieures au débit médian, b_{50sup} , ainsi qu'en fonction des types de relation C-Q (§ 3.3) ; iv) évaluer et quantifier l'influence de l'intervalle d'échantillonnage (§3.4) ; v) évaluer et quantifier l'influence de la durée de calcul des flux (§ 3.5) ; vi) déterminer les conditions optimales d'utilisation de ces méthodes en fonction des variabilités hydrologiques, hydro-chimiques et hydro-sédimentaires (§ 3.6).

3.1 Distribution des incertitudes pour un intervalle d'échantillonnage mensuel de surveillance par type de matériaux : Méthode DWC

La distribution des erreurs représentées sur la figure 3-1 montre une disparité flagrante sur l'estimation des flux en fonction du type de matériaux étudié. Par erreur croissante on peut les classer ainsi:

SDT > Nutriments dissous > nutriments totaux > MES

Les erreurs commises sur les flux annuels se situent entre 0% et 10% pour les ions dissous, entre -75% et 10% pour les matières en suspension. Les résultats à chaque station sont synthétisés pour chaque type de matériaux dans les tableaux 3-1, 3-2 et 3-3.

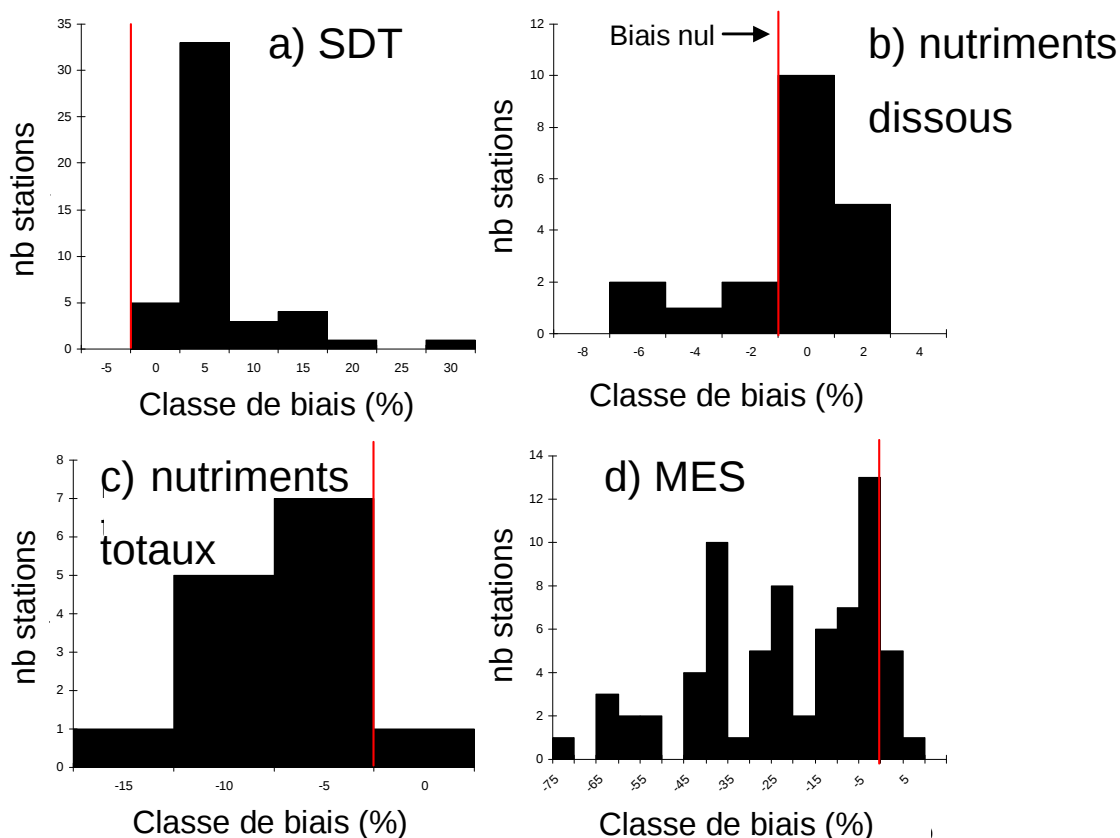


Figure 3-1: Distribution des biais interannuels sur les flux annuels pour la méthode DWC pour toutes les stations à un intervalle d'échantillonnage mensuel : a) SDT ; b) nutriments dissous ; c) nutriments totaux ; d) MES.

3.1.1. Incertitudes interannuelles sur les flux annuels de MES

Les incertitudes sont caractérisées, à partir des flux annuels de 50 simulations, par le minimum, le maximum, le quantile 10, 90, 50 (biais) ainsi que la différence 90-10 (imprécisions). Les résultats présentés, basés sur les erreurs interannuelles des flux, sont classés en fonction des valeurs croissantes de $M_{2\%}$ qui permet d'observer l'augmentation des incertitudes (biais et imprécisions) en fonction de l'augmentation du $M_{2\%}$. Une attention plus particulière sera portée à l'étude des erreurs annuelles pour deux stations aux caractéristiques contrastées : i) l'Oise à Mery (France) ; ii) la rivière San Pedro à Charleston (Arizona, USA).

Tableau 3-1: Incertitudes interannuelles sur les flux de MES générées par la méthode DWC à un intervalle d'échantillonnage mensuel.

Site	Min	max	e10	e90	e50	Imprécision	M _{2%}	W _{2%}	b _{50sup}	Typologie
Missouri à Culbertson, MT	-38	79	-27	25	-4	52	16	6	1.36	c-C
Rhin à Maxau, Germany	-47	160	-25	31	-6	56	16	5	1.13	c-C
Seine à Poses, France	-45	48	-23	18	-4	40	16	7	1.06	c-C
Oise à Mery, France	-53	91	-31	37	-5	68	17	8	0.67	c-C
charente, France	-53	714	-31	14	-6	45	18	11	-0.15	c-D
Tennessee à Paducah, KY	-72	298	-49	52	-16	101	21	10	0.69	c-C
Marne à Neuilly, France	-71	184	-40	36	-6	76	22	8	1.07	c-C
Sacramento à Freeport, CA	-66	171	-42	44	-7	85	23	7	0.91	c-C
Des Moines à Saylorville, IA	-65	328	-43	30	-7	73	23	12	0.54	c-C
Mississippi R à St Louis, MO	-55	220	-28	29	-3	57	23	9	1.20	c-C
Mississippi à Anoka, MN	-42	67	-25	28	-3	52	23	9	1.20	s-C
Isle, France	-56	99	-40	40	-10	80	24	12	0.66	c-C
Seine à Choisy, France	-73	160	-47	49	-11	96	25	7	1.45	s-C
Green R à Green , UT	-67	203	-35	37	-7	72	25	11	0.67	c-C
Iowa à Wappelo, IA	-59	267	-40	49	-13	90	26	9	0.55	c-C
Rio Grande à Otowi Bridge, NM	-81	400	-41	37	-9	77	26	12	0.33	c-C
Minnesota R à Mankato, OH	-612	1371	-39	36	-7	75	27	15	0.35	c-C
Tennessee à Savannah, TN	-64	74	-38	28	-6	65	28	10	0.91	c-C
Scioto à Chillicothe, OH	-75	261	-53	40	-13	92	28	12	0.90	c-C
Columbia à Vancouver, WA	-58	454	-39	24	-5	63	30	6	1.70	c-C
Iowa à Wappelo, IA	-74	476	-46	59	-15	105	32	8	0.32	c-C
Green R nr Jensen , UT	-72	200	-38	42	-7	80	34	11	1.12	c-C
Dordogne, France	-82	271	-61	71	-34	133	35	8	1.46	c-C
Garonne, France	-79	218	-55	113	-14	169	35	8	1.83	c-C
Tradewater à Olney, KY	-83	435	-57	67	-12	124	35	18	0.68	c-C
Green à Mudfordville, KY	-82	316	-61	68	-26	128	36	14	0.84	c-C
Brazos à Richmond, TX	-88	243	-58	50	-15	108	36	15	0.97	c-C
Arkansas à Las Animas, CO	-92	530	-62	72	-19	134	37	14	0.61	c-C
Little Black à Success, MO	-66	508	-47	46	-16	93	38	20	-0.10	s-S
East Fork White R à Seymour, IN	-74	298	-60	56	-19	116	39	16	0.58	c-C
Tennessee Chattanooga, TN	-65	158	-32	39	-2	71	39	11	1.21	c-C
Cuyahoga Independence, OH	-82	407	-61	63	-28	124	41	10	0.97	c-C
Cuyahoga Old Portage, OH	-95	491	-74	72	-34	147	41	10	0.97	c-C
Sandusky nr Fremont, OH	-92	218	-65	51	-23	116	42	19	0.81	c-C
San Juan R à Shiprock, NM	-95	493	-73	95	-29	168	43	11	0.35	c-C
Garonne94, France	-91	454	-72	79	-28	151	44	10	1.83	c-C
Maumee à Waterville, OH	-43	94	-16	27	3	44	44	19	0.84	s-C
Dan à Paces, VA	-82	300	-65	74	-32	139	47	15	1.16	c-C
Arkansas R à Arkansas city, KS	-88	248	-61	43	-16	104	47	24	0.91	c-C
River Raisin à Monroe, MI	-85	409	-70	70	-42	140	49	15	0.92	s-C
Grand à Painesville, OH	-89	290	-74	67	-36	141	49	17	0.99	s-C
Grand à Painesville, OH	-97	575	-80	96	-46	176	49	17	0.99	s-C
Gave, France	-91	394	-71	77	-28	148	49	9	2.07	c-C
Isere, France	-80	375	-61	119	-33	180	51	6	2.81	c-C
Delaware à Trenton, NJ	-88	592	-75	87	-42	162	55	10	1.38	c-C
Conococheague C à Fairview, MD	-90	501	-74	96	-41	170	55	16	1.11	c-C
Fisher à Libby, MT	-83	420	-64	75	-30	138	56	13	1.30	c-C
Juniata R à Newport, PA	-93	507	-74	82	-43	156	57	15	1.24	c-C
Muddy C nr Vaughn, MT	-87	707	-71	64	-28	135	59	11	1.35	s-C
Mad à Arcata, CA	-93	221	-82	72	-41	154	59	22	1.36	c-C
Coal à Alum Creek, AZ	-94	342	-76	56	-40	132	61	20	1.29	c-C
Trinity à Hoopa, CA	-95	296	-79	77	-42	156	62	21	1.47	c-C
Siuslaw à Mapleton, OR	-96	454	-78	69	-45	147	62	17	1.13	c-C
Feather à Gridley, CA	-83	349	-48	30	-8	78	63	18	0.85	c-C
Pembina R à Walhalla, ND	-90	1055	-75	65	-33	141	64	32	0.93	s-C
Eel à Fort seward, CA	-97	235	-86	50	-45	136	65	28	1.44	c-C
Rappahannock R à Remington, VA	-96	974	-85	91	-55	176	66	19	1.35	c-C
Brandywine creek à Chadds ford, PA	-98	743	-88	102	-62	190	69	14	1.66	s-C
Redwood à Burkburnett, TX	-96	332	-86	83	-50	170	69	22	1.19	c-C
Pecos à Santa rosa, Nm	-100	2276	-91	54	-43	145	70	33	1.42	c-C
Klamath R à Orleans, CA	-96	430	-77	64	-42	141	71	16	1.82	c-C
Gila R nr Solomon, AZ	-96	246	-83	56	-40	140	71	26	1.00	c-C
Upper Iowa à Dorchester, IA	-95	529	-90	97	-66	187	75	18	1.57	s-C
Eel à Scotia, CA	-100	289	-97	59	-64	155	76	30	1.52	c-C
Creek river, Ca	-98	352	-93	69	-66	162	81	23	0.89	s-C
San pedro à Charleston, Ar	-100	302	-94	44	-58	138	82	48	1.37	s-C
Arkansas à Kinsley, KS	-90	666	-70	48	-30	118	83	27	0.87	c-C
Paria à Leesferry, Ar	-100	542	-96	63	-70	159	83	34	2.10	c-C
San Luisrey à Oceanside, CA	-99	492	-88	28	-22	116	96	44	0.55	s-C
Santa Clara R à Los Angeles-Ventura Co Line, CA	-97	356	-91	12	-75	104	98	61	0.88	c-C

Avec la méthode DWC, les flux de MES sont sous-estimés pour 69 stations, avec des valeurs de biais allant de -3% pour l'exutoire du Mississippi à Saint Louis, à -75% pour le Santa Clara à Los Angeles. Cette dernière se caractérise par un milieu semi aride et à fort transport solide où l'incision du chenal est induit par une urbanisation très forte (Coleman et al., 2005). Les variations de concentrations sur la rivière Santa Clara (Californie) sont très fortes et sont parmi les valeurs de concentrations les plus fortes enregistrées, dépassant les 20 000 mg/l (Meade et al., 1990; Inman et Jenkins, 1999; Warrick et al., 2004). Les erreurs interannuelles peuvent même atteindre 2 276% pour la rivière Pecos à Santa Rosa.

Pour des $M_{2\%} < 20\%$, l'estimation du flux annuel de MES est peu ou pas biaisée (-6% à -4%) et assez précise (environ 50%) (Missouri à Culbertson, MT). Lorsque l'indicateur $M_{2\%}$ est compris entre 20 et 40%, la sous estimation du flux varie généralement de -5% à -20%, et l'imprécision devient plus forte atteignant 169 % pour la Garonne (France). Pour des gammes de $M_{2\%}$ de 40% à 60%, les valeurs de biais varient souvent de -20% à -40% et les valeurs d'imprécisions sont rarement inférieures à 120%. Enfin, lorsque les $M_{2\%}$ sont supérieurs à 60%, l'estimation du flux de MES est fortement biaisée (>-40%) et imprécise (jusqu'à 187% pour l'Upper Iowa à Dorchester, IA).

Plus la variabilité des flux de MES de la rivière est importante, donc plus le $M_{2\%}$ est élevé, plus les incertitudes générées, par cette méthode à un intervalle d'échantillonnage mensuel, sont importantes. A une fréquence de prélèvement mensuelle, si la variabilité est forte, il est aisé de passer à coté d'un événement et par conséquent de sous estimer les flux ou de surestimer les flux dans le cas des éléments dilués. Pour une rivière avec un $M_{2\%}$ faible (par exemple le Missouri à Culbertson ou la Seine à Poses), ce risque est limité par une variabilité des flux de matière peu importante où un prélèvement par mois peu suffire à estimer les flux de MES correctement. Les types de relation C-Q ne semblent pas avoir d'impact sur la distribution des incertitudes. Pour un même type c-C, les biais varient de -75% à -2% et pour le type s-C les biais varient de -66% à 3%. **L'indicateur de durée des flux de matière $M_{2\%}$ apparaît donc comme un élément clef pour la compréhension des incertitudes générées par les méthodes de calcul d'estimation des flux.**

3.1.2 Erreurs annuelles sur le flux annuel de MES pour deux rivières contrastées

La figure 3-2 présente la distribution des erreurs annuelles pour deux stations aux caractéristiques contrastées : l'Oise à Méry (BV de la Seine) et la rivière San Pedro à Charleston (Arizona, USA). L'Oise à Méry est une station où les flux de MES sont relativement peu variables avec un $M_{2\%}=17\%$ et un $W_{2\%}=8\%$. Les matières en suspension pour cette station augmentent linéairement avec le débit. A l'inverse, les flux de MES sur la rivière San Pedro à Charleston (Arizona, USA) (type s-C) sont très variables avec un $M_{2\%}=82\%$, c'est-à-dire que la majorité du flux annuel de MES peut s'écouler en une semaine, et un $W_{2\%}=48\%$.

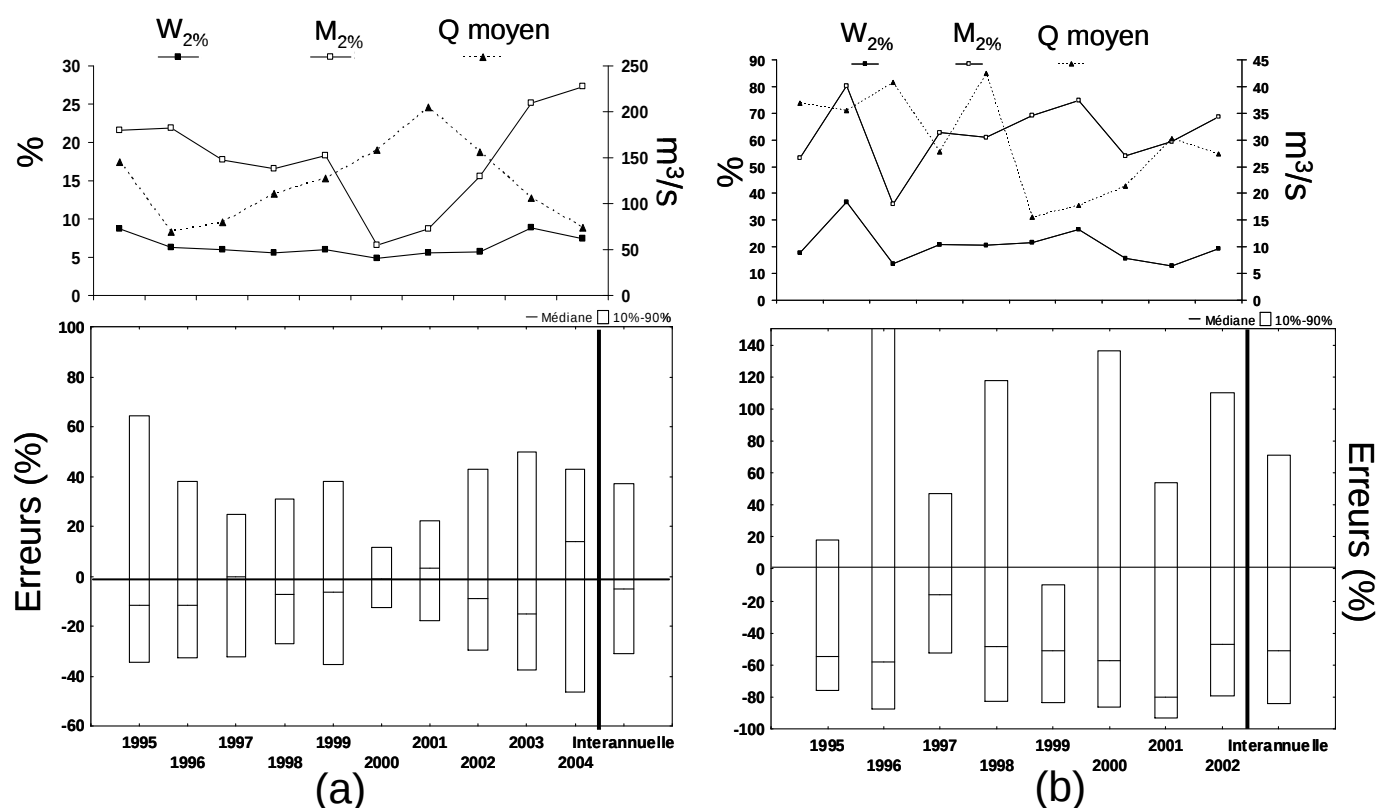


Figure 3-2: Erreurs annuelles sur l'estimation des flux annuels de MES générés par la méthode DWC à un intervalle d'échantillonnage mensuel : a) station Oise à Méry (échelle de -60% à 100%); b) station Redwood à Burburnett (échelle de -100% à 150%).

Pour une station donnée, la **distribution des erreurs annuelles est variable d'une année à l'autre**. Pour la station de l'Oise à Méry, les flux annuels de MES peuvent être sous-estimés ou surestimés selon les années. La médiane des erreurs annuelles (biais annuel) varie entre -12% et 10%, le biais interannuel étant de -4%. La dispersion des erreurs annuelles est aussi très importante d'une année sur l'autre. Dans le cas de l'année 2000, pour l'Oise à Méry, l'estimation du flux de MES n'est pas biaisée et très précise ce qui peut s'expliquer par la faible variabilité de cette année hydrologique (le plus faible $M_{2\%}$ et le plus faible $W_{2\%}$ sur les 10 ans disponible de données).

Dans le cas de la station Redwood à Burburnett, la dispersion des erreurs annuelles est beaucoup plus importante et peut s'expliquer aussi par une grande variabilité de l'indicateur du flux d'eau, $W_{2\%}$ et de matière, $M_{2\%}$. Le flux calculé est sous-estimé avec une médiane des erreurs annuelles oscillant aux alentours de -60%. Cette grande variabilité induit une dispersion importante des erreurs.

Plus la variabilité des indicateurs de durée des flux d'eau et de matière est importante, plus la dispersion des erreurs à une échelle annuelle ou interannuelle est importante.

3.1.3 Incertitudes interannuelles sur les flux annuels de nutriments

Le tableau 3-2 reprend sur le même principe que le tableau 3-1, les erreurs interannuelles sur l'estimation des flux de nutriments :

- nutriments dissous : i) NH_4 (3 stations) ; ii) NO_3 (10 stations) ; iii) PO_4 (7 stations)
- nutriments totaux : i) P_{tot} (7 stations) ; ii) TKN (7stations).

Le comportement sur l'estimation des flux est différent pour les nutriments dissous et totaux ; les erreurs interannuelles pour cette méthode sont beaucoup plus importants pour les nutriments totaux que pour les nutriments dissous tel que l'ammonium ou les nitrates (Tableau 3-2). Les nutriments peuvent alors être classés du plus au moins biaisé, selon l'ordre :

$$P_{tot} > TKN > PO_4 > NO_3-NH_4.$$

Tableau 3-2 : Incertitudes interannuelles sur les flux de nutriments générés par la méthode DWC pour un intervalle d'échantillonnage mensuel.

Site	Param	Min	max	e10	e90	e50	Imprécision	M _{2%}	W _{2%}	b _{50sup}	Typologie
Oise à Mery, France	NH4	-23	41	-10	14	-1	25	7	8	-0.37	d-D
Seine à Choisy, France	NH4	-27	47	-14	14	0	28	14	7	-0.04	d-S
Marne à Neuilly, France	NH4	-22	27	-10	11	1	21	24	8	-0.31	d-D
Oise à Mery, France	NO3	-13	9	-3	5	0	8	6	8	-0.16	c-D
Seine à Choisy, France	NO3	-10	10	-4	4	0	8	7	7	-0.03	c-S
Marne à Neuilly, France	NO3	-15	18	-6	6	0	12	8	8	0.06	c-S
Cuyahoga à Independence, OH	NO3	-37	67	-14	21	2	35	8	12	-0.42	d-D
Muskingum à McConnellsville, OH	NO3	-49	21	-10	9	0	19	11	9	0.16	c-S
Scioto à Chilicothe	NO3	-30	41	-14	13	-2	27	14	12	0.06	s-S
Great Miami below Miamisburg	NO3	-39	90	-21	20	-4	40	17	14	0.06	s-S
Maumee à Waterville, OH	NO3	-47	64	-18	17	-1	35	17	16	0.08	c-S
Raisan à Monroe, MI	NO3	-51	66	-23	19	-2	42	18	14	0.32	c-S
Sandusky nr Fremont, OH	NO3	-47	119	-21	23	-2	45	21	19	0.03	c-S
Scioto à Chilicothe	PO4	-32	38	-15	15	-2	30	13	12	-0.02	d-S
Great Miami below Miamisburg	PO4	-40	50	-19	17	0	36	18	14	0.02	d-S
Maumee à Waterville, OH	PO4	-74	97	-29	27	-2	56	22	16	0.17	c-C
Raisan à Monroe, MI	PO4	-83	232	-39	36	-8	75	30	14	0.51	s-C
Sandusky nr Fremont, OH	PO4	-77	97	-42	33	-7	75	31	19	0.24	c-C
Muskingum à McConnellsville, OH	PO4	-49	48	-20	19	-1	38	54	9	-0.16	d-D
Grand à Painesville, OH	PO4	-100	288	-43	60	2	103	76	17	0.01	d-S
Scioto à Chilicothe	Ptot	-39	87	-20	15	-5	36	17	12	0.24	d-C
Muskingum à McConnellsville, OH	Ptot	-43	102	-29	28	-11	57	20	9	0.53	s-C
Great Miami below Miamisburg	Ptot	-44	111	-32	20	-12	52	24	14	0.37	d-C
Raisan à Monroe, MI	Ptot	-70	152	-42	38	-11	80	30	14	0.67	d-C
Maumee à Waterville, OH	Ptot	-67	185	-44	29	-9	73	31	16	0.49	s-C
Sandusky nr Fremont, OH	Ptot	-78	215	-51	36	-15	87	33	19	0.52	c-C
Grand à Painesville, OH	Ptot	-64	270	-42	39	-15	81	36	17	0.50	d-C
Muskingum à McConnellsville, OH	TKN	-36	75	-21	23	-6	44	17	9	0.38	s-C
Scioto à Chilicothe	TKN	-48	87	-24	19	-4	44	18	12	0.31	s-C
Raisan à Monroe, MI	TKN	-46	117	-25	22	-5	46	22	14	0.33	d-C
Great Miami below Miamisburg	TKN	-46	79	-32	18	-7	50	22	14	0.42	d-C
Cuyahoga à Independence, OH	TKN	-57	213	-29	29	-9	59	22	12	0.23	c-C
Maumee à Waterville, OH	TKN	-48	124	-29	21	-8	50	26	16	0.31	s-C
Sandusky nr Fremont, OH	TKN	-60	127	-38	23	-13	61	29	19	0.36	c-C

- **Nutriments dissous.**

L'estimation des flux de nutriments dissous par la méthode DWC n'est pas biaisée (-7% à 2%). Ces valeurs sont cependant à relativiser avec les valeurs d'imprécisions qui peuvent atteindre jusqu'à 45%. En effet, si l'on prend l'exemple des flux d'orthophosphate sur la rivière Grand à Painesville (Ohio, USA) de type d-S, les quantiles 90 et 10 des erreurs varient de -43% à 60%. Ces erreurs peuvent atteindre en fonction de la simulation testée 288% au maximum.

- **Nutriments totaux.**

Les nutriments totaux sont généralement sous-estimés par la méthode DWC. Ils sont souvent associés aux matières en suspension, ce qui explique la similitude des types de relation C-Q pour les débits les plus élevés contrairement aux nutriments dissous qui sont en général dilués. Avec une majorité de type concentré pour les forts débits, l'application de cette méthode basée sur les moyennes tend à sous-estimer les flux à un intervalle d'échantillonnage mensuel. La sous-estimation la plus forte apparaît pour la rivière Sandusky à Fremont et la rivière Grand à Painesville : -15% pour le phosphore total et -13% pour le TKN.

Les incertitudes sur les flux annuels de nutriments totaux ont tendance à augmenter avec le $M_{2\%}$. Cette tendance sur les nutriments totaux ne se retrouve pas pour les nutriments dissous. Les biais sur les nutriments dissous ne semblent pas être corrélés avec le $M_{2\%}$. L'estimation du flux est non biaisée pour les stations Grand à Painesville et Muskingum à Mc Connelsville qui ont des $M_{2\%}$ de 76% et 56% respectivement mais l'imprécision est en revanche beaucoup plus importante.

Le $M_{2\%}$ apparaît donc ici comme un descripteur clef des incertitudes des flux annuels de nutriments totaux. Cette observation est plus mitigée pour les nutriments dissous ce qui peut être lié à la diversité des relations concentrations-débits observées (sept types différents). Cependant, les erreurs interannuelles calculées sur l'estimation des flux restent inférieures à -10% pour le dissous et à -15% pour le total.

3.1.4 Erreurs annuelles sur les flux annuels de nutriments pour deux rivières contrastées

L'étendue des erreurs (min-max, e90-e10) peut être très importante malgré un biais interannuel faible. Afin de déterminer si ces faibles biais interannuels sont dus à une bonne estimation des flux ou à une compensation des biais annuels d'une année à l'autre minimisant ainsi sa valeur, une analyse de la dispersion des erreurs annuelles a été réalisée sur deux rivières aux régimes hydrologiques contrastés pour les nutriments dissous et totaux.

- **Nutriments dissous :**

Les deux stations sélectionnées pour l'étude des erreurs annuelles sont l'Oise à Méry et le Sandusky à Frémont pour le paramètre nitrates. L'Oise est une station avec de très faibles $M_{2\%}$ et $W_{2\%}$: 6% et 8% respectivement. Le comportement des nitrates à cette station par rapport au débit médian est du type « en chevron » ou concentré puis dilué (c-D). Pour la rivière Sandusky, la variabilité est plus importante avec un $M_{2\%}$ et un $W_{2\%}$ de 21% et 19% respectivement. Le comportement par rapport au débit médian est lui de type concentré puis stable (c-S).

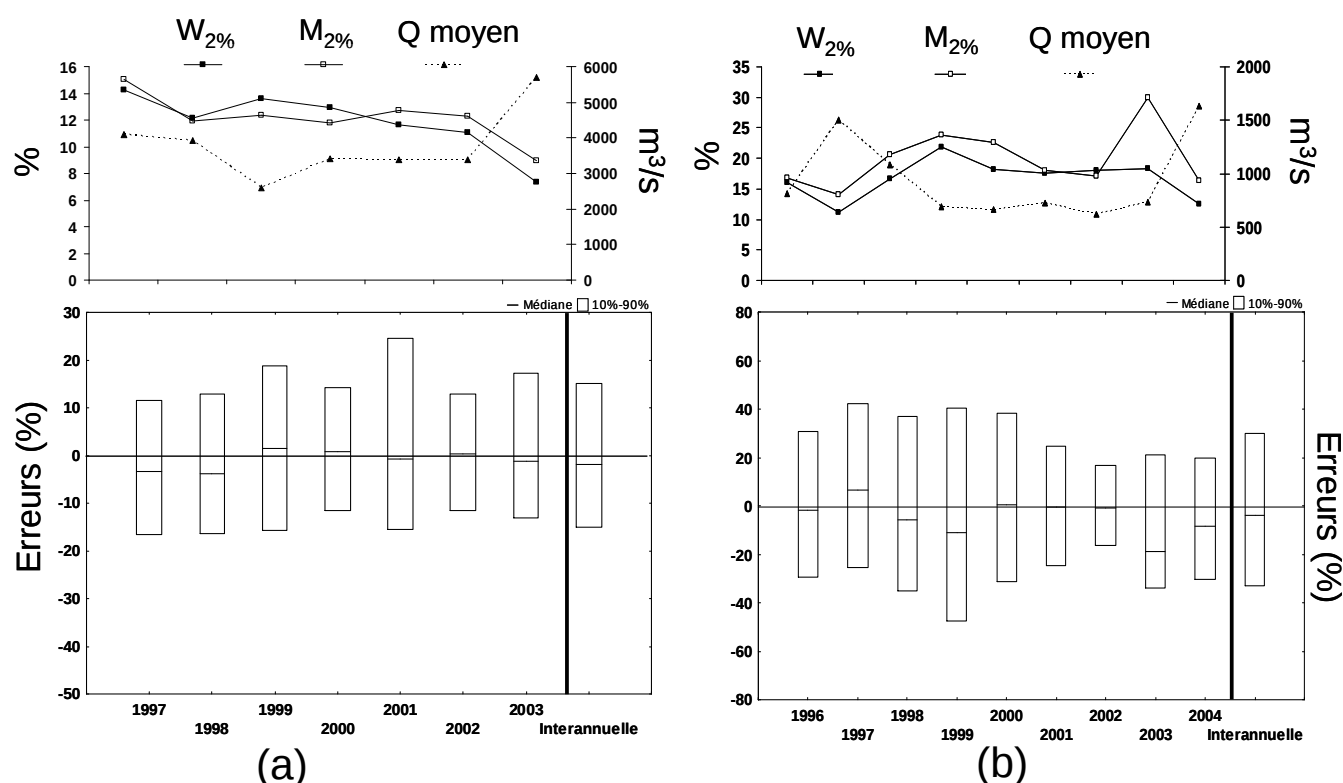


Figure 3-3: Erreurs annuelles sur l'estimation des flux annuels de nitrates générés par la méthode DWC à un intervalle d'échantillonnage mensuel : a) station de Scioto à Chillicothe (échelle de -50% à 30%) ; b) station Grand à Painesville, OH (échelle de -80% à 80%).

Sur la figure 3-3, on observe une grande variabilité des erreurs annuelles. Cependant la gamme d'erreur reste très faible, de l'ordre de -15% à 20% pour la station Scioto à Chillicothe. Il n'y a pas de compensation significative des biais par rapport au biais interannuel. Cette méthode de calcul apparaît donc comme une bonne méthode d'estimation des flux annuels de nutriments dissous. Cette méthode d'estimation du flux est tout à fait adaptée à un intervalle d'échantillonnage mensuel pour ce type de station présentant une faible variabilité hydrologique.

A l'inverse, pour la rivière Grand à Painesville, les erreurs sont très variables d'une année à l'autre avec une gamme de dispersion également importante allant de -40% à 60%. La médiane des erreurs, ou le biais annuel, est souvent proche de zéro quelque soit l'année étudiée. La dispersion des erreurs, ou l'imprécision annuelle, est quant à elle très variable en fonction des années. Cette méthode semble toutefois adaptée pour estimer le flux annuel de nutriments dissous à un intervalle d'échantillonnage mensuel.

- **Nutriments totaux.**

Les deux stations sélectionnées pour l'étude des erreurs annuelles sont le Scioto à Chillicothe et le Grand à Painesville pour le paramètre Phosphore total. Le Scioto à Chillicothe est caractérisé par un faible $M_{2\%}$ et un faible $W_{2\%}$, 17% et 12% respectivement. Le comportement du phosphore total à cette station par rapport au débit médian est du type en « V » ou dilué puis concentré (d-C). Pour la rivière Grand, la variabilité est plus importante avec un $M_{2\%}$ et un $W_{2\%}$ de 36% et 17% respectivement et un type en « V » (d-C) également.

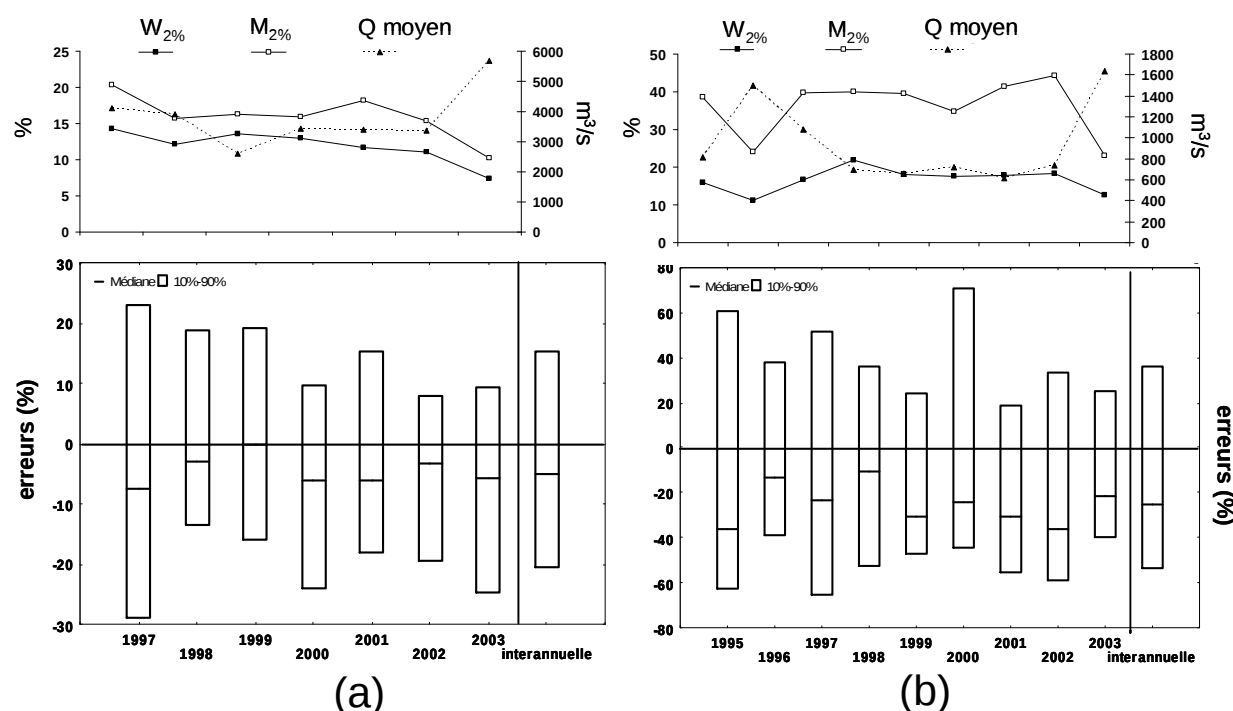


Figure 3-4: Erreurs annuelles sur l'estimation des flux annuels de phosphore total générés par la méthode DWC à un intervalle d'échantillonnage mensuel : a) station Scioto à Chillicothe (échelle de -30% à 30%) ; b) station Grand à Painesville, OH (échelle de -80% à 80%).

Sur la figure 3-4, la variabilité des erreurs entre les années est faible et de l'ordre de -30% à 20% selon les années pour la station Scioto à Chillicothe. La même observation est faite pour la station Grand à Painesville mais l'ordre de grandeur est beaucoup plus important de -70% à 80% ; ceci s'explique notamment par la variabilité plus importante du flux d'eau et de matière à cette station.

La variabilité du flux de matière, $M_{2\%}$, influence à la fois les incertitudes interannuelles entre les stations et les incertitudes annuelles à une station. Elle a donc bien un impact sur les incertitudes générées par la méthode DWC pour l'estimation des flux annuels de nutriments.

3.1.5 Incertitudes interannuelles sur les flux annuels de sels dissous totaux (SDT).

Le tableau 3-3 présente les incertitudes interannuelles sur les flux de sels dissous totaux par la méthode DWC à un intervalle d'échantillonnage mensuel pour 47 stations.

Tableau 3-3: Incertitudes interannuelles sur les flux de SDT générés par la méthode DWC à un intervalle d'échantillonnage mensuel

Site	Min	max	e10	e90	e50	Imprécision	M _{2%}	W _{2%}	b _{50sup}	Typologie
Ocmulgee à Ocmulgee, GA	-14	13	-4	5	1	9	3	3	-0.69	d-D
Colorado à Lee Ferry, AZ	-2	2	-1	1	0	2	4	4	-0.07	d-D
Missouri à Garrison, ND	-5	3	-2	1	0	3	4	3	0.03	s-S
Columbia nr Quincy, OR	-9	6	-3	3	0	5	4	4	-0.21	s-D
Pecos à Pecos, TX	-60	16	-5	12	3	17	5	10	-0.41	s-D
Missouri à Nebraska City, NE	-15	13	-3	3	0	6	5	7	-0.24	d-D
Gunnison nr Gd Junction, CO	-9	12	-4	5	0	9	6	10	-0.52	s-D
Colorado nr Cisco, UT	-14	17	-6	7	0	12	6	12	-0.53	d-D
Snake à Snake, ID	-6	9	-2	2	0	4	6	7	-0.14	d-D
Oise à Mery, France	-9	12	-4	5	1	9	7	7	-0.19	s-D
Green à Green, UT	-10	20	-5	5	0	10	7	11	-0.40	d-D
Marne à Neuilly, France	-6	7	-2	3	0	5	7	8	-0.05	d-D
Delaware à Trenton, NJ	-24	19	-7	9	1	16	7	11	-0.30	d-D
Clackamas à Estacada, OR	-13	11	-6	6	1	12	8	10	-0.18	d-D
N Santiam à Mehama, OR	-20	11	-7	7	1	13	8	9	-0.20	d-D
Peace à Zolfo Springs, FL	-28	33	-12	13	2	25	9	14	-0.35	d-D
Arkansas nr Avondale, CO	-14	18	-4	5	0	10	9	11	-0.26	d-D
Arkansas à Granite, CO	-13	27	-5	8	0	13	9	12	-0.21	d-D
Dolores nr Cisco, UT	-24	47	-16	18	1	34	9	22	-0.64	d-D
Sun nr Vaughn, MT	-17	20	-9	9	0	18	10	15	-0.30	d-D
Duchesne à Duchesne, UT	-26	45	-13	16	0	29	10	18	-0.41	d-D
San Joaquin à San Joaquin, CA	-20	27	-7	10	0	18	10	20	-0.52	d-D
Arkansas à Ralston, OK	-51	59	-14	32	4	47	10	24	-0.41	c-D
NF Ninnescan, KS	-46	34	-18	28	8	46	10	21	-0.34	c-D
San Juan nr Bluff, UT	-18	67	-9	10	-1	19	11	8	-0.24	d-D
Brandywine à Chadds Ford, PA	-35	24	-7	10	2	17	11	15	-0.19	d-D
Seine à Choisy, France	-10	4	-3	2	0	5	11	16	-0.21	c-D
Potomac nr. Wash, DC, MA	-31	27	-11	12	1	23	11	16	-0.21	d-D
North Canadian à Britton, OK	-40	55	-15	27	5	42	12	18	0.03	c-D
North Canadian nr Yukon, OK	-58	52	-20	24	5	43	13	19	-0.10	s-D
Jackson à Falling Spring, VA	-26	32	-7	16	4	23	14	18	-0.16	d-D
S F Shenandoah à Front Royal, VA	-31	28	-9	12	1	21	14	17	-0.17	d-D
Virgin à Littlefield, AZ	-24	32	-9	12	1	20	14	20	-0.39	d-D
Arkansas à Las Animas, CO	-29	50	-11	18	2	29	16	25	-0.33	d-D
Wichita nr Charlie, TX	-42	68	-21	30	7	51	16	21	-0.31	d-D
Jacksongath	-9	8	-2	3	0	5	17	18	-0.04	d-S
North wichita à Truscott, TX	-82	234	-29	104	28	133	17	48	-0.48	d-D
North wichita à paducah, TX	-83	190	-12	96	15	108	18	48	-0.45	d-D
Wichita à Wichita Falls, TX	-61	100	-22	52	15	74	18	28	-0.37	d-D
Rappahannock à Remington, VA	-32	20	-5	9	1	13	18	20	-0.04	d-D
Canadian à amarillo, TX	-62	142	-26	61	16	87	19	35	-0.41	c-D
Medina à San Antonio, TX	-53	43	-10	32	4	41	19	32	-0.24	d-D
Bird C nr Catoosa, OK	-31	33	-13	19	4	32	19	24	-0.12	d-D
Sheyenne à Lisbon, ND	-18	32	-7	10	1	17	22	27	-0.12	d-D
Meherrin à Emporia, VA	-42	63	-15	20	3	35	23	22	-0.15	s-S
Knife à Hazen, ND	-39	141	-22	80	12	102	24	48	-0.25	d-D
Redwood nr Burkburnett, TX	-46	74	-20	41	11	61	27	37	-0.30	d-D

L'estimation du flux annuel de SDT par la méthode DWC engendre des incertitudes très faibles pour la plupart des stations. Le biais interannuel est près de zéro et varie entre -1% et 5% pour les stations dont le M_{2%} est inférieur à 15%. Pour ces mêmes stations, l'estimation du flux est également précise et ne dépassent pas les 45%. Pour les stations dont la variabilité du flux de matière est forte, M_{2%}>15%, les incertitudes augmentent pour atteindre un biais de 28% et une imprécision de 133% pour la station north Wichita à Truscott (TX, USA).

Plus la variabilité du flux de matière est importante, plus les flux ont tendance à être surestimés pour les éléments dilués comme les SDT.

3.1.6 Erreurs annuelles sur les flux annuels de sels dissous totaux pour deux rivières contrastées

La station Colorado à Lees Ferry (AR) possède les caractéristiques d'une station peu variable avec un M_{2%} et un W_{2%} de 4%. La station Canadian à Amarillo (TX) à l'inverse possède une variabilité des flux de matière et d'eau plus forte avec un M_{2%} et un W_{2%} de 19% et 35% respectivement (Figure 3-5).

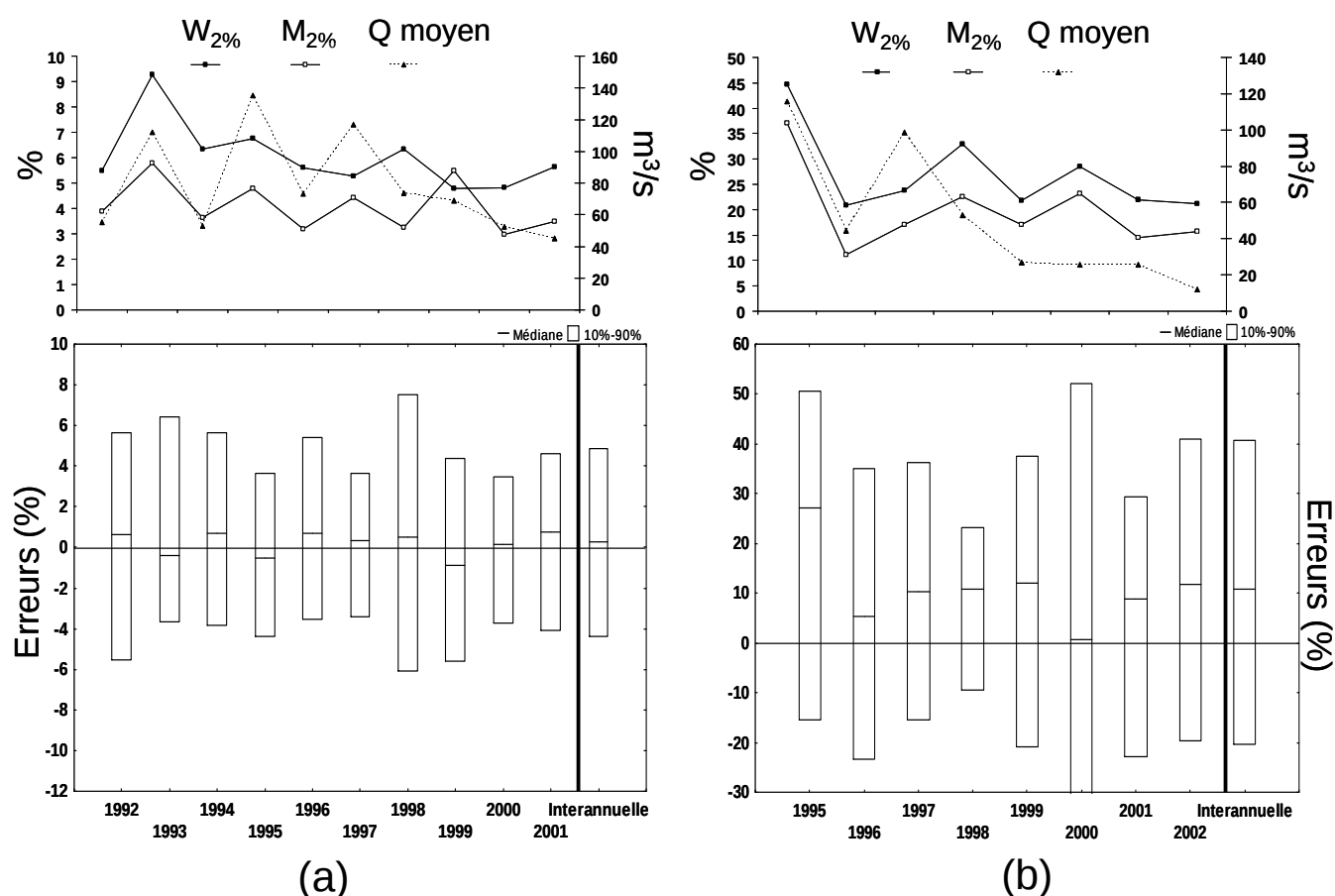


Figure 3-5: Erreurs annuelles sur l'estimation des flux annuels de sels dissous totaux générées par la méthode DWC pour un intervalle d'échantillonnage mensuel : a) station Colorado à Lees Ferry (échelle de -2% à 3%) ; b) station Canadian à Amarillo (échelle de -40% à 120%)

La distribution des erreurs annuelles pour le Colorado à Ferry est peu biaisée avec un biais annuel proche de zéro. L'estimation du flux annuel est également très précise avec une distribution des erreurs allant, en fonction des années, d'un minimum de -1% à un maximum de 2% pour ce type de station. **Le flux annuel de SDT est donc avec cette méthode bien estimé, précis et non biaisé, à un intervalle d'échantillonnage mensuel.** Pour une station plus variable comme la station Canadian à Amarillo, cette méthode de calcul est beaucoup moins performante. A l'inverse des MES, le flux est généralement surestimé : le biais annuel ainsi que le biais interannuel sont toujours positifs. L'ordre de grandeur de la distribution des erreurs est beaucoup plus important dans le cas d'une rivière variable avec une distribution des erreurs qui peut varier de -35% à 110%. La distribution des erreurs d'une année sur l'autre est elle aussi plus disparate mais les biais annuels restent aux alentours de 16%.

3.1.7 Relation entre biais et imprécisions générés par la méthode DWC pour les différents paramètres de qualité de l'eau.

La figure 3-6 présente les imprécisions en fonction des biais à l'échelle interannuelle pour la méthode DWC, pour un intervalle d'échantillonnage mensuel pour tous les éléments de qualité de l'eau confondus (MES, Nutriments et SDT).

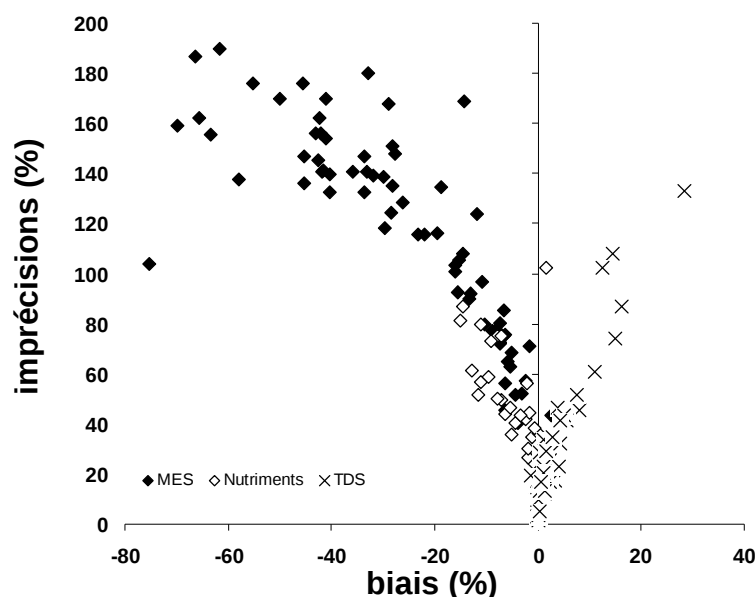


Figure 3-6 : Biais interannuels vs imprécisions interannuelles pour toutes les stations et les matériaux

Quel que soit l'élément considéré (Figure 3-6), l'imprécision est d'autant plus forte que l'estimation du flux est biaisée. Les incertitudes ne sont, cependant, pas du même ordre de grandeur en fonction des éléments transportés. L'estimation des flux de MES est celle qui génère les incertitudes les plus fortes en sous-estimant fortement le flux par cette méthode. Les flux de nutriments sont également sous-estimés dans une moindre mesure avec des valeurs plus importantes pour les nutriments totaux que pour les dissous. A l'inverse le flux de SDT est très majoritairement surestimé.

Il apparaît donc, au vue des résultats précédents, que l'estimation des flux annuels de matériaux fluviaux par la méthode DWC à un intervalle d'échantillonnage mensuel peut être considérée comme correcte pour les nutriments dissous ainsi que pour des stations dont la variabilité du flux de matière est faible. A l'inverse plus la variabilité augmente plus le flux annuel peut être sous-estimé, dans le cas des matières en suspension, et surestimé, dans le cas des SDT.

Pour corriger cette sous-estimation, Beale (1962) a développé un facteur de correction repris ensuite par Littlewood (1995) que nous avons appliqué à la méthode DWC et testé sur le même jeu de stations.

3.2. Ajout du facteur de correction de Beale : DWC*

3.2.1 Cas des MES

L'estimation du flux de MES avec le facteur de correction (voir chapitre 2.1.4.1), prenant en compte la covariance entre les flux et les débits, donne des résultats similaires (Tableau 3-4) à la méthode des concentrations moyennes pondérées (DWC). Les flux annuels sont systématiquement sous-estimés. La performance de la méthode des concentrations moyennes pondérées avec correction de Beale (DWC*) se dégrade d'autant plus que la variabilité ($M_{2\%}$) du flux de matière augmente.

Tableau 3-4 : Incertitudes interannuelles sur les flux de MES générés par la méthode DWC* pour un intervalle d'échantillonnage mensuel.

Site	Min	max	e10	e90	e50	Imprécision	$M_{2\%}$	$W_{2\%}$	b_{50sup}	Typologie
Missouri à Culbertson, MT	-38	82	-27	27	-3	54	16	6	1.36	c-C
Rhin à Maxau, Germany	-46	177	-25	34	-6	59	16	5	1.13	c-C
Seine à Poses, France	-45	52	-22	21	-1	43	16	7	1.06	c-C
Oise à Mery, France	-52	102	-30	43	-3	73	17	8	0.67	c-C
charente, France	-54	777	-32	14	-8	46	18	11	-0.15	c-D
Tennessee à Paducah, KY	-72	350	-48	60	-14	108	21	10	0.69	c-C
Marne à Neuilly, France	-71	209	-38	42	-3	80	22	8	1.07	c-C
Sacramento à Freeport, CA	-66	192	-41	50	-4	91	23	7	0.91	c-C
Des Moines à Saylorville, IA	-64	391	-41	34	-5	76	23	12	0.54	c-C
Mississippi R à St Louis, MO	-54	239	-27	33	-1	60	23	9	1.20	c-C
Mississippi à Anoka, MN	-41	77	-23	33	-1	56	23	9	1.20	s-C
Isle, France	-56	115	-39	47	-9	86	24	12	0.66	c-C
Seine à Choisy, France	-73	179	-46	61	-8	107	25	7	1.45	s-C
Green R à Green , UT	-67	221	-33	40	-5	73	25	11	0.67	c-C
Iowa à Wappelo, IA	-59	321	-40	54	-11	94	26	9	0.55	c-C
Rio Grande à Otowi Bridge, NM	-81	412	-41	38	-8	78	26	12	0.33	c-C
Minnesota R à Mankato, OH	-146	177	-93	-10	-68	103	27	15	0.35	c-C
Tennessee à Savannah, TN	-63	86	-37	33	-3	70	28	10	0.91	c-C
Scioto à Chillicothe, OH	-75	293	-52	49	-9	101	28	12	0.90	c-C
Columbia à Vancouver, WA	-55	481	-35	29	-2	64	30	6	1.70	c-C
Iowa à Wappelo, IA	-74	523	-46	62	-14	108	32	8	0.32	c-C
Green R nr Jensen , UT	-71	220	-36	46	-6	82	34	11	1.12	c-C
Dordogne, France	-81	280	-61	80	-31	141	35	8	1.46	c-C
Garonne, France	-100	-100	-100	-100	-100	200	35	8	1.83	c-C
Tradewater à Olney, KY	-83	506	-57	80	-9	137	35	18	0.68	c-C
Green à Mudfordville, KY	-81	369	-59	80	-24	139	36	14	0.84	c-C
Brazos à Richmond, TX	-88	253	-56	62	-9	119	36	15	0.97	c-C
Arkansas à Las Animas, CO	-92	561	-61	73	-18	134	37	14	0.61	c-C
Little Black à Success, MO	-68	453	-49	46	-18	94	38	20	-0.10	s-S
East Fork White R à Seymour, IN	-75	345	-60	66	-17	126	39	16	0.58	c-C
Tennessee Chattanooga, TN	-65	171	-32	43	0	74	39	11	1.21	c-C
Cuyahoga Independence, OH	-82	472	-60	74	-27	134	41	10	0.97	c-C
Cuyahoga Old Portage, OH	-95	529	-74	83	-32	157	41	10	0.97	c-C
Sandusky nr Fremont, OH	-92	244	-64	58	-19	123	42	19	0.81	c-C
San Juan R à Shiprock, NM	-95	544	-73	98	-29	171	43	11	0.35	c-C
Garonne94, France	-91	527	-71	98	-25	170	44	10	1.83	c-C
Maumee à Waterville, OH	-49	97	-20	25	0	45	44	19	0.84	s-C
Dan à Paces, VA	-82	364	-65	92	-31	157	47	15	1.16	c-C
Arkansas R à Arkansas city, KS	-88	289	-60	56	-12	116	47	24	0.91	c-C
River Raisin à Monroe, MI	-85	471	-70	78	-40	148	49	15	0.92	s-C
Grand à Painesville, OH	-90	315	-73	76	-32	149	49	17	0.99	s-C
Grand à Painesville, OH	-97	670	-79	106	-44	185	49	17	0.99	s-C
Gave, France	-91	457	-71	90	-27	161	49	9	2.07	c-C
Isere, France	-79	396	-61	129	-31	190	51	6	2.81	c-C
Delaware à Trenton, NJ	-89	681	-74	94	-41	168	55	10	1.38	c-C
Conococheague C à Fairview, MD	-90	598	-74	102	-39	176	55	16	1.11	c-C
Fisher à Libby, MT	-82	495	-62	95	-26	157	56	13	1.30	c-C
Juniata R à Newport, PA	-93	587	-73	102	-40	176	57	15	1.24	c-C
Muddy C nr Vaughn, MT	-86	1051	-68	101	-18	168	59	11	1.35	s-C
Mad à Arcata, CA	-93	260	-81	91	-37	172	59	22	1.36	c-C
Coal à Alum Creek, AZ	-94	408	-75	67	-36	142	61	20	1.29	c-C
Trinity à Hoopa, CA	-95	357	-78	99	-36	177	62	21	1.47	c-C
Siuslaw à Mapleton, OR	-96	517	-77	84	-42	161	62	17	1.13	c-C
Feàher à Gridley, CA	-82	408	-47	36	-8	83	63	18	0.85	c-C
Pembina R à Walhalla, ND	-90	1209	-74	80	-30	154	64	32	0.93	s-C
Eel à Fort seward, CA	-97	278	-85	65	-41	150	65	28	1.44	c-C
Rappahannock R à Remington, VA	-96	1127	-85	112	-54	197	66	19	1.35	c-C
Brandywine creek à Chadds ford, PA	-98	885	-88	124	-60	212	69	14	1.66	s-C
Redwood à Burkburnett, TX	-97	400	-85	98	-47	183	69	22	1.19	c-C
Pecos à Santa rosa, Nm	-100	2386	-91	66	-38	156	70	33	1.42	c-C
Klamath R à Orleans, CA	-96	499	-76	85	-38	161	71	16	1.82	c-C
Gila R nr Solomon, AZ	-96	297	-83	75	-37	158	71	26	1.00	c-C
Upper Iowa à Dorchester, IA	-95	598	-90	124	-64	214	75	18	1.57	s-C
Eel à Scotia, CA	-100	322	-96	67	-61	163	76	30	1.52	c-C
Creek river, Ca	-97	777	-91	160	-55	250	81	23	0.89	s-C
San pedro à Charleston, Ar	-100	351	-94	56	-54	149	82	48	1.37	s-C
Arkansas à Kinsley, KS	-90	779	-69	50	-28	119	83	27	0.87	c-C
Paria à Leesferry, Ar	-100	620	-96	82	-68	178	83	34	2.10	c-C
Sanluisrey à Oceanside, CA	-99	545	-87	29	-24	116	96	44	0.55	s-C
Santa Clara R à Los Angeles-Ventura Co Line, CA	-97	389	-91	22	-74	114	98	61	0.88	c-C

Cette amélioration ou dégradation des performances est quantifiée à la figure 3-7 qui représente la différence entre les performances des deux méthodes. Si la classe est positive, alors il y a un apport du facteur de correction correspondant à la valeur de la classe, et si le résultat est négatif la méthode sans facteur de correction est plus performante.

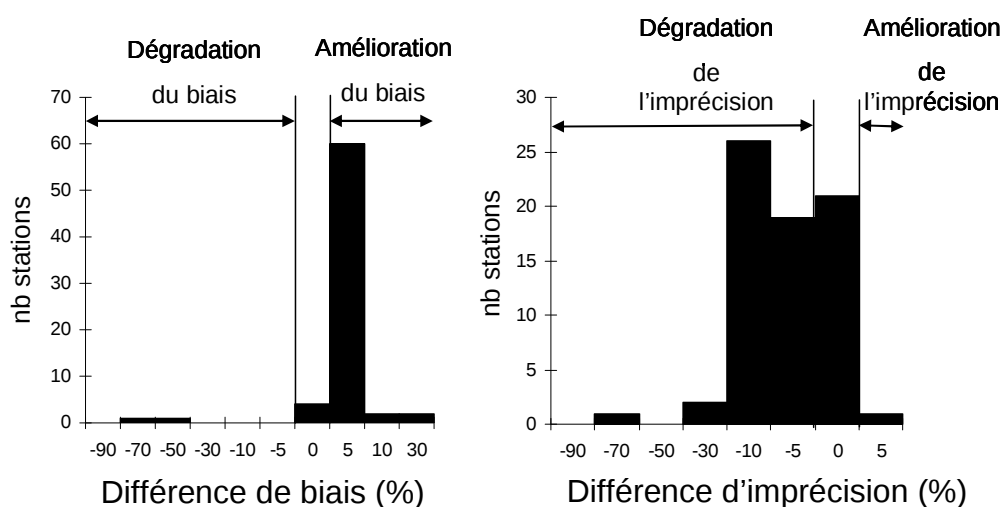


Figure 3-7 : Distribution par classe de biais et d'imprécisions de l'impact du facteur de correction de Beale (DWC*) à un intervalle d'échantillonnage mensuel pour l'estimation du flux de MES

Ainsi pour les MES, si le facteur de correction permet d'améliorer globalement le biais de 5% à 10% pour 60 stations sur 70, l'imprécision est elle dégradée dans la plupart des cas jusqu'à 30%.

3.2.2 Cas des nutriments.

Les incertitudes interannuelles générées sur l'estimation des flux annuels de nutriments sont très faibles (Tableau 3-5).

Tableau 3-5 : Incertitudes interannuelles sur les flux annuels de nutriments générées par la méthode DWC* pour un intervalle d'échantillonnage mensuel

Site	Param	Min	max	e10	e90	e50	Imprécision	M _{2%}	W _{2%}	b _{50sup}	Typologie
Oise à Mery, France	NH4	-28	49	-16	14	-1	30	7	8	-0.37	d-D
Seine à Choisy, France	NH4	-24	27	-11	11	1	21	14	7	-0.04	d-S
Marne à Neuilly, France	NH4	-25	42	-12	15	-1	26	24	8	-0.31	d-D
Oise à Mery, France	NO3	-15	9	-4	5	0	9	6	8	-0.16	c-D
Seine à Choisy, France	NO3	-11	11	-4	5	0	8	7	7	-0.03	c-S
Marne à Neuilly, France	NO3	-14	23	-6	7	0	13	8	8	0.06	c-S
Cuyahoga à Independence, OH	NO3	-46	71	-18	19	-1	37	8	12	-0.42	d-D
Muskingum à McConnelsville, OH	NO3	-52	24	-10	11	1	20	11	9	0.16	c-S
Scioto à Chillicothe	NO3	-33	49	-14	15	-1	29	14	12	0.06	s-S
Great Miami below Miamisburg	NO3	-41	108	-21	23	-4	44	17	14	0.06	s-S
Maumee à Waterville, OH	NO3	-48	71	-18	18	0	36	17	16	0.08	c-S
Raisan à Monroe, MI	NO3	-51	69	-22	22	0	44	18	14	0.32	c-S
Sandusky nr Fremont, OH	NO3	-52	141	-22	25	-1	47	21	19	0.03	c-S
Scioto à Chillicothe	PO4	-33	41	-17	14	-3	32	13	12	-0.02	d-S
Great Miami below Miamisburg	PO4	-44	63	-23	17	-1	40	18	14	0.02	d-S
Maumee à Waterville, OH	PO4	-79	99	-31	30	-2	61	22	16	0.17	c-C
Raisan à Monroe, MI	PO4	-83	276	-39	39	-6	78	30	14	0.51	s-C
Sandusky nr Fremont, OH	PO4	-90	129	-42	40	-4	82	31	19	0.24	c-C
Muskingum à McConnelsville, OH	PO4	-48	47	-22	17	-2	39	54	9	-0.16	d-D
Grand à Painesville, OH	PO4	-100	273	-50	56	-4	107	76	17	0.01	d-S
Scioto à Chillicothe	Ptot	-39	96	-21	18	-4	38	17	12	0.24	d-C
Muskingum à McConnelsville, OH	Ptot	-43	120	-28	33	-9	61	20	9	0.53	s-C
Great Miami below Miamisburg	Ptot	-44	133	-32	25	-10	57	24	14	0.37	d-C
Raisan à Monroe, MI	Ptot	-71	166	-42	46	-9	87	30	14	0.67	d-C
Maumee à Waterville, OH	Ptot	-67	212	-43	36	-6	79	31	16	0.49	s-C
Sandusky nr Fremont, OH	Ptot	-78	255	-50	44	-12	94	33	19	0.52	c-C
Grand à Painesville, OH	Ptot	-67	291	-43	44	-15	87	36	17	0.50	d-C
Muskingum à McConnelsville, OH	TKN	-36	82	-21	26	-5	46	17	9	0.38	s-C
Scioto à Chillicothe	TKN	-49	97	-24	24	-2	48	18	12	0.31	s-C
Raisan à Monroe, MI	TKN	-46	135	-24	25	-4	50	22	14	0.33	d-C
Great Miami below Miamisburg	TKN	-46	98	-32	23	-6	55	22	14	0.42	d-C
Cuyahoga à Independence, OH	TKN	-36	81	-18	20	-2	37	22	12	0.23	c-C
Maumee à Waterville, OH	TKN	-51	146	-29	26	-6	55	26	16	0.31	s-C
Sandusky nr Fremont, OH	TKN	-60	154	-37	28	-10	65	29	19	0.36	c-C

- Pour l'ammonium : l'estimation est non biaisée et l'imprécision n'excède pas 30% ;
- Pour les nitrates : l'estimation du flux est non biaisée pour l'ensemble des 10 stations testées. L'imprécision reste faible mais tend à augmenter avec le M_{2%} pour atteindre 47% dans le cas de la station Sandusky à Fremont ;
- Pour le phosphore dissous : les flux annuels sont faiblement sous estimés de -6 à -1%, l'imprécision augmente elle aussi avec la variabilité du flux de matière (M_{2%}) pour atteindre 107% dans le cas de la rivière Grand à Painesville (rivière avec M_{2%} le plus élevé) ;
- Pour le phosphore total : l'estimation du flux annuel est sous estimée de -4% à -15%. A l'instar de la méthode DWC, les valeurs de biais sont plus fortes que pour les nutriments dissous. Les imprécisions sont également plus fortes avec des valeurs dépassant les 80% pour des rivières dont le M_{2%} est supérieur à 30 ;
- Pour le TKN : l'estimation du flux est faiblement biaisé ; -10% maximum pour la rivière Sandusky à Fremont (OH). Pour les autres stations, le biais varie de -2% à -6%. La précision de l'estimation reste élevée mais moindre que pour le phosphore total avec des valeurs variant de 46% à 65% quelles que soient les stations.

Les incertitudes engendrées par la méthode DWC étaient déjà peu biaisées et précises selon les matériaux. Il est cependant possible de quantifier l'apport de ce facteur. Le principe de la figure 3-8 reprend celui de la figure 3-7. Si les classes de biais ou d'imprécisions sont négatives alors il n'y a pas d'apport du facteur de correction, inversement si les classes sont positives, le facteur de correction améliore l'estimation.

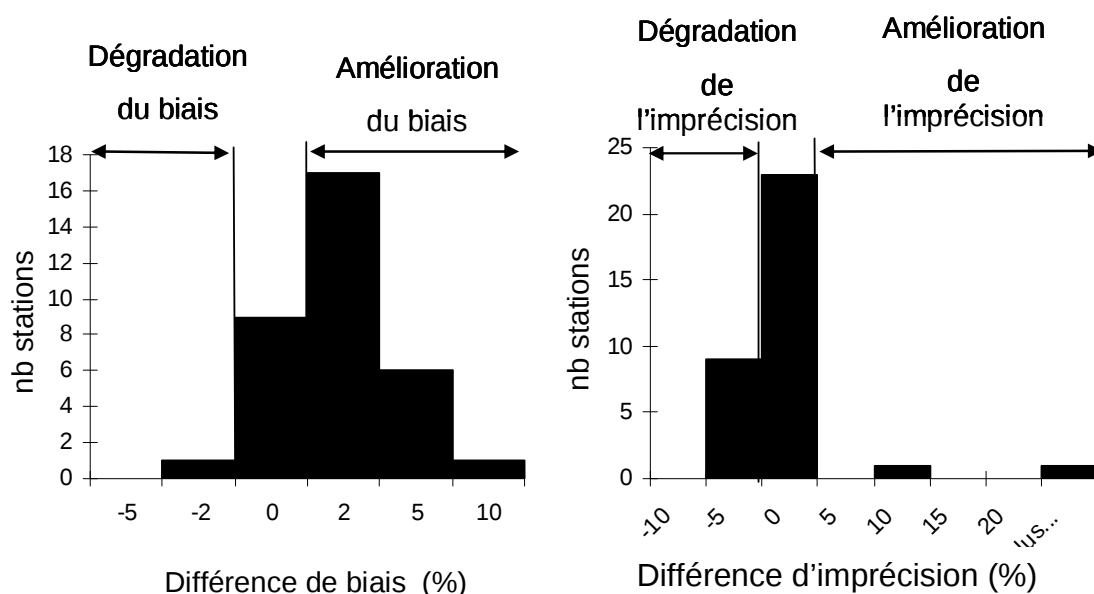


Figure 3-8: Distribution par classe d'améliorations ou dégradations des biais et des imprécisions du facteur de correction de Beale (DWC*) à un intervalle d'échantillonnage mensuel pour l'estimation du flux de nutriments

L'amélioration du facteur de correction sur les biais est de 0 à plus de 10% (Figure 3-8) pour la totalité des stations exceptée pour la rivière Grand à Painesville dans le cas du phosphore dissous. Il y a donc bien une amélioration du biais pour l'estimation du flux annuel de nutriments. Au niveau des imprécisions, le facteur de correction apporte majoritairement une correction de 0 à 5%. **Sur l'estimation du flux annuel de nutriments, l'apport du facteur de correction est positif aussi bien sur les biais que sur les imprécisions.** Son impact est cependant à relativiser au vue des bonnes estimations générées déjà par la méthode DWC sans le facteur de correction.

3.2.3 Cas des SDT.

L'estimation des flux annuels de sels dissous totaux n'est peu ou pas biaisée pour la plupart des stations (-2% à 9%) (Tableau 3-6).

Tableau 3-6: Incertitudes interannuelles sur les flux de SDT générées par la méthode DWC* à un intervalle d'échantillonnage mensuel.

Site	Min	max	e10	e90	e50	imprécision	M _{2%}	W _{2%}	b _{50sup}	Typologie
Ocmulgee à Ocmulgee, GA	-14	12	-5	4	0	9	3	3	-0.69	d-D
Colorado à Lee Ferry, AZ	-2	3	-1	1	0	2	4	4	-0.07	d-D
Missouri à Garrison, ND	-5	3	-2	1	0	3	4	3	0.03	s-S
Columbia nr Quincy, OR	-10	5	-3	2	0	6	4	4	-0.21	s-D
Pecos à Pecos, TX	-68	17	-6	12	3	18	5	10	-0.41	s-D
Missouri à Nebraska City, NE	-5	3	-2	1	0	3	5	7	-0.24	d-D
Gunnison nr Gd Junction, CO	-11	11	-6	4	-1	10	6	10	-0.52	s-D
Colorado nr Cisco, UT	-20	15	-9	5	-2	13	6	12	-0.53	d-D
Snake à Snake, ID	-8	8	-3	1	-1	4	6	7	-0.14	d-D
Oise à Mery, France	-11	12	-4	5	0	9	7	7	-0.19	s-D
Green à Green, UT	-16	18	-8	3	-2	11	7	11	-0.40	d-D
Marne à Neuilly, France	-6	7	-2	3	0	5	7	8	-0.05	d-D
Delaware à Trenton, NJ	-27	19	-9	8	0	17	7	11	-0.30	d-D
Clackamas à Estacada, OR	-16	10	-8	5	1	13	8	10	-0.18	d-D
N Santiam à Mehama, OR	-24	10	-8	6	1	14	8	9	-0.20	d-D
Peace à Zolfo Springs, FL	-34	31	-15	12	1	27	9	14	-0.35	d-D
Arkansas nr Avondale, CO	-18	19	-6	4	-1	10	9	11	-0.26	d-D
Arkansas à Granite, CO	-16	27	-8	6	-2	14	9	12	-0.21	d-D
Dolores nr Cisco, UT	-32	38	-23	11	-8	34	9	22	-0.64	d-D
Sun nr Vaughn, MT	-22	19	-12	7	-1	19	10	15	-0.30	d-D
Duchesne à Duchesne, UT	-34	41	-20	14	-3	33	10	18	-0.41	d-D
San Joaquin à San Joaquin, CA	-24	23	-10	8	-2	18	10	20	-0.52	d-D
Arkansas à Ralston, OK	-56	58	-20	30	1	50	10	24	-0.41	c-D
NF Ninnescan, KS	-55	34	-23	28	7	50	10	21	-0.34	c-D
San Juan nr Bluff, UT	-20	64	-11	10	-2	20	11	8	-0.24	d-D
Brandywine à Chadds Ford, PA	-40	26	-9	10	2	19	11	15	-0.19	d-D
Seine à Choisy, France	-11	4	-3	2	0	6	11	16	-0.21	c-D
Potomac nr. Wash, DC, MA	-34	26	-14	11	0	24	11	16	-0.21	d-D
North Canadian à Britton, OK	-48	57	-19	27	5	46	12	18	0.03	c-D
North Canadian nr Yukon, OK	-65	53	-25	25	5	50	13	19	-0.10	s-D
Jackson à Falling Spring, VA	-31	32	-10	15	3	25	14	18	-0.16	d-D
S F Shenandoah à Front Royal, VA	-35	31	-11	11	0	22	14	17	-0.17	d-D
Virgin à Littlefield, AZ	-28	30	-13	9	0	23	14	20	-0.39	d-D
Arkansas à Las Animas, CO	-33	46	-15	15	-2	30	16	25	-0.33	d-D
Wichita nr Charlie, TX	-50	68	-27	29	4	56	16	21	-0.31	d-D
Jacksongath	-11	9	-3	3	0	6	17	18	-0.04	d-S
North wichita à Truscott, TX	-86	246	-44	102	25	146	17	48	-0.48	d-D
North wichita à paducah, TX	-87	189	-18	95	13	113	18	48	-0.45	d-D
Wichita à Wichita Falls, TX	-68	99	-33	48	9	81	18	28	-0.37	d-D
Rappahannock à Remington, VA	-37	21	-6	9	1	14	18	20	-0.04	d-D
Canadian à amarillo, TX	-68	141	-36	54	8	89	19	35	-0.41	c-D
Medina à San Antonio, TX	-62	43	-13	31	4	44	19	32	-0.24	d-D
Bird C nr Catoosa, OK	-35	33	-17	19	2	36	19	24	-0.12	d-D
Shenoyenne à Lisbon, ND	-21	31	-10	9	-1	19	22	27	-0.12	d-D
Meherrin à Emporia, VA	-46	64	-18	20	2	38	23	22	-0.15	s-S
Knife à Hazen, ND	-46	142	-30	72	9	102	24	48	-0.25	d-D
Redwood nr Burkburnett, TX	-54	75	-26	41	8	67	27	37	-0.30	d-D

Seules deux stations génèrent des biais supérieurs à 10%, la rivière Wichita à Truscott et à Paducah. Cette surestimation plus importante peut s'expliquer par la variabilité du flux d'eau pour cette rivière texane qui est la plus importante de notre base de données (W_{2%} = 48%). Les flux sont généralement surestimés ou estimés avec un biais nul. L'imprécision est relativement faible (<34%) pour les stations dont le M_{2%} est inférieur à 10%. Pour des M_{2%} supérieurs à 10%, les imprécisions peuvent atteindre 146%.

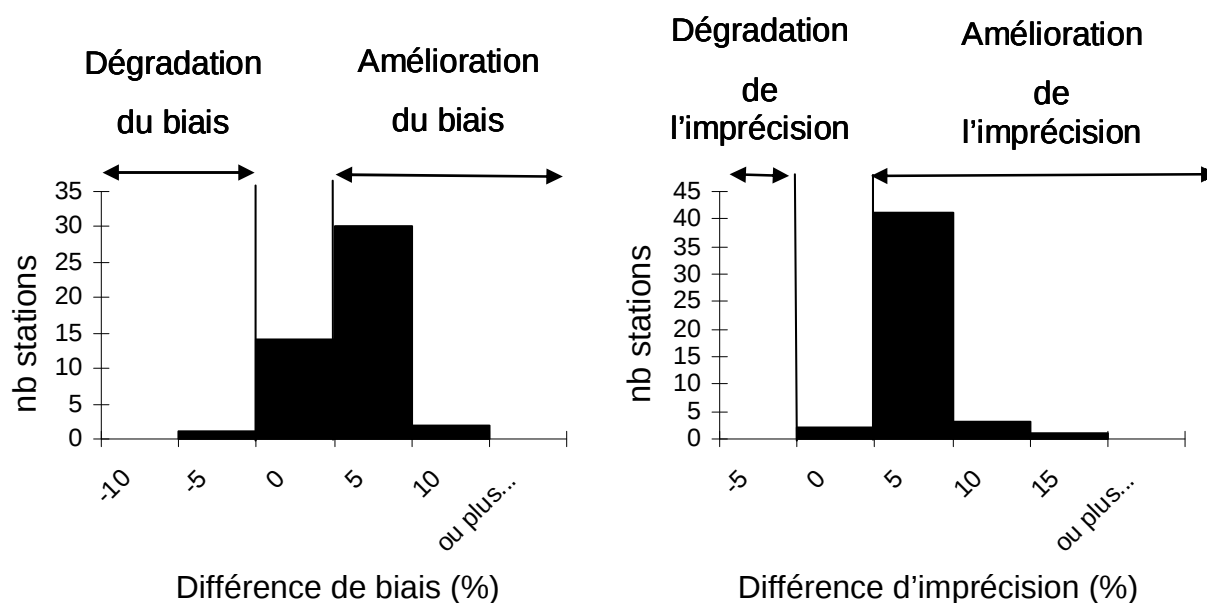


Figure 3-9: Distribution par classe d'améliorations ou de dégradations des biais et des imprécisions du facteur de correction de Beale (DWC*) à un intervalle d'échantillonnage mensuel pour l'estimation du flux de SDT

L'apport du facteur de correction est positif sur l'estimation du flux de SDT (Figure 3-9) le biais est corrigé majoritairement de 5% à 10%. L'imprécision est améliorée pour l'ensemble des stations avec une amélioration comprise entre 5% et 10% pour plus de 40 stations. **L'ajout du facteur de correction permet donc d'améliorer le biais et l'imprécision sur le flux annuel de SDT.**

3.2.4 Synthèse sur le facteur de correction de Beale (*Beale ratio estimator*).

Pour étudier l'apport du facteur de correction sur l'estimation des flux annuels de polluants, nous avons testé ici trois types de matériaux (MES, Nutriments et SDT) pour la correction du biais et de l'imprécision. La figure 3-10 reprend le principe de la figure 3-6 à laquelle sont superposées les valeurs générées par DWC*. L'apport du facteur de correction de Beale est limité, les imprécisions ont tendance à être plus fortes et les biais légèrement plus faibles.

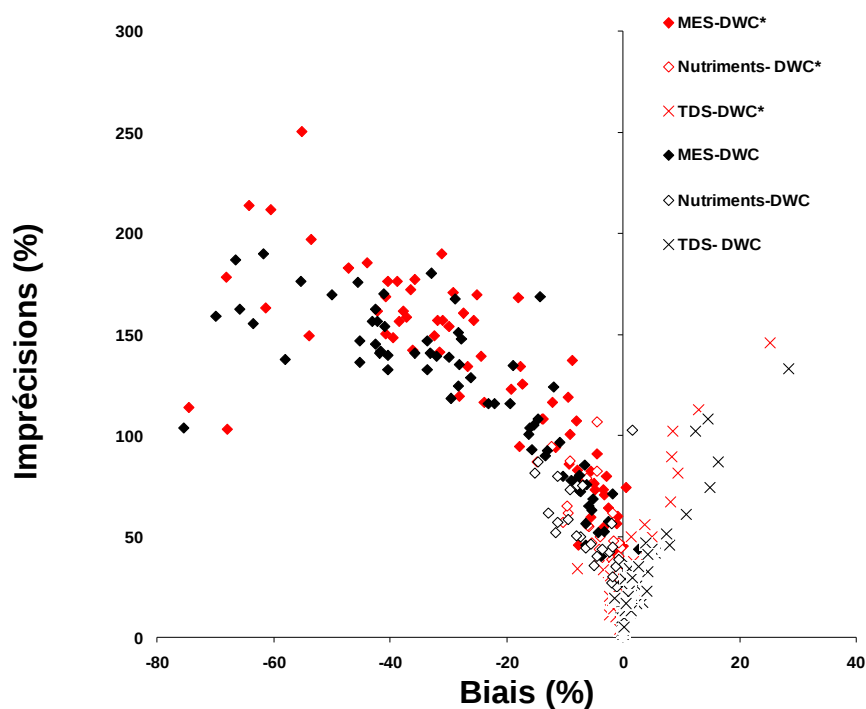


Figure 3-10 : Imprécisions interannuelles en fonction des biais interannuels générés par les méthodes DWC et DWC* à un intervalle d'échantillonnage mensuel.

En fonction des matériaux (Tableau 3-7), l'apport du facteur de correction n'est pas le même. Pour tous les paramètres, la contribution de ce facteur est positive sur l'estimation du biais et améliore dans la plupart des cas l'estimation du flux de 5 à 10%. Dans de rare cas, cependant, une dégradation du biais par ce facteur peut être observée. En revanche, l'impact de ce facteur sur la précision de l'estimation des flux diffère en fonction des paramètres (Tableau 3-7):

- pour les MES : l'estimation est moins précise avec le facteur de correction
- pour les nutriments : la précision de l'estimation ne varie pas ou peu de celle obtenue avec la méthode DWC.
- pour les SDT : l'estimation du flux est plus précise avec le facteur de correction

Tableau 3-7: Récapitulatif des impacts, du facteur de correction de Beale (DWC*) sur le biais et l'imprécision, en fonction des matériaux

	MES	Nutriments	SDT
Biais	+	+	+
Imprécisions	- -	+/-	+

3.3. Relation avec les indicateurs de variabilité et exploitation de l'abaque $M_{2\%}$

Le lien entre les incertitudes interannuelles (biais et imprécisions) générées par la méthode des concentrations moyennes pondérées (DWC) et différents indicateurs de variabilité a été étudié afin de déterminer l'impact de ces indicateurs sur les incertitudes. Les indicateurs testés ici sont : l'indicateur de variabilité des flux de matière ($M_{2\%}$), celui des flux d'eau ($W_{2\%}$) et celui de la variabilité hydrochimique (b_{50sup}). Un abaque, développé par Moatar et al. (2006), a ensuite été exploité pour déterminer les incertitudes sur les flux calculés par la méthode DWC à partir du $M_{2\%}$ et pour différents intervalles d'échantillonnage. Il a été validé en 2007 pour les autres types de matériaux puis revisité pour les éléments dilués par Moatar et al., 2010. Enfin dans une dernière section, l'influence des types de relation C-Q est étudiée pour cette méthode.

3.3.1 Indicateur des flux de matière ($M_{2\%}$)

Les biais générés par la méthode DWC sont d'autant plus forts que le $M_{2\%}$ est élevé (Figure 3-11). Les flux sont sous-estimés pour les éléments concentrés et surestimés pour les éléments dilués. Des biais de 80% sont observés pour les rivières présentant des flux extrêmement variables. Cette même tendance se retrouve pour les imprécisions qui présentent une relation linéaire avec le $M_{2\%}$. Quel que soit le type de matériaux, les imprécisions augmentent rapidement avec le $M_{2\%}$.

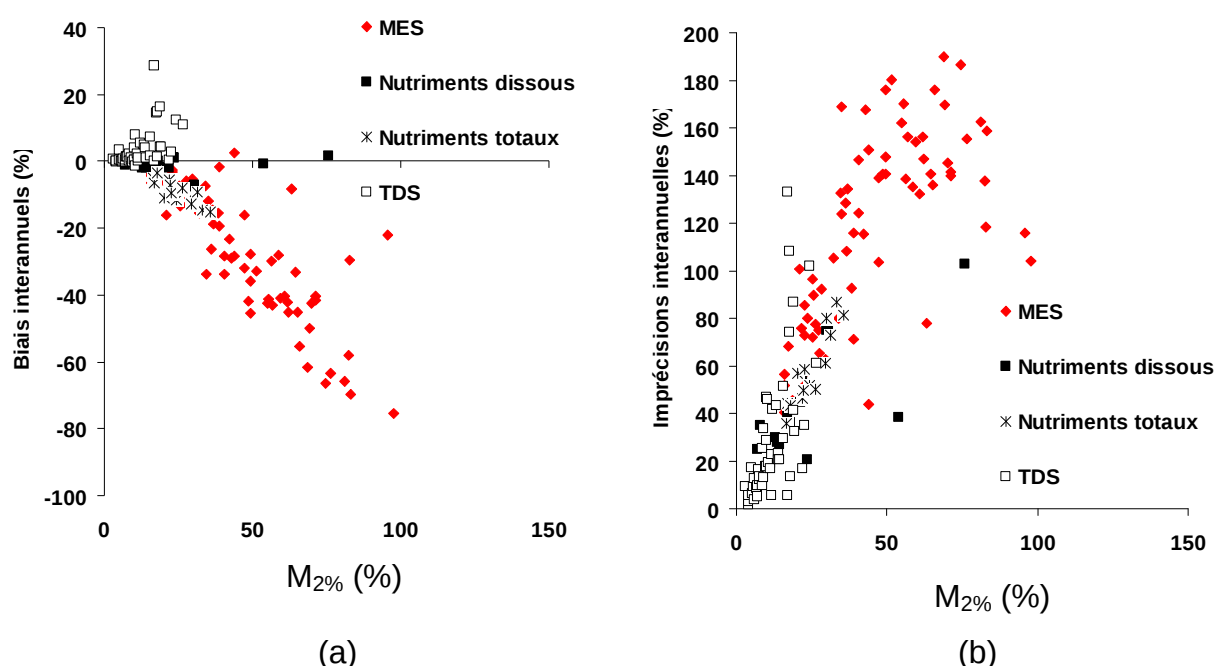


Figure 3-11: Biais (a) et imprécisions (b) interannuels générés par la méthode DWC à un intervalle d'échantillonnage mensuel en fonction de $M_{2\%}$

Au vue de ces résultats, la méthode DWC apparaît donc peu adaptée à l'estimation du flux de MES, celui-ci montrant les plus fortes variabilités de flux de matière. A l'inverse, cette méthode semble particulièrement bien adaptée à l'estimation des nutriments dissous qui ont un comportement stable la plupart du temps avec les forts débits à une échelle annuelle. Cet indicateur est donc pertinent dans la

compréhension des incertitudes et a permis de développer un abaque pour estimer les incertitudes sur les flux annuels estimés par la méthode par DWC à une station en fonction de cet indicateur.

On peut donc considérer que plus la variabilité du flux de matière est importante plus l'estimation du flux annuel est sous-estimée pour les MES et les nutriments totaux, est peu biaisé pour les nutriments dissous et est surestimé pour les SDT.

Le $M_{2\%}$ n'étant pas disponible pour un suivi discret, les incertitudes ont donc été reliées à l'indicateur $W_{2\%}$ qui est déterminé à partir des chroniques de débits journalières.

3.3.2 Indicateur des flux d'eau ($W_{2\%}$)

Comme lors de l'analyse avec le $M_{2\%}$, de grandes tendances peuvent être dégagées entre les incertitudes interannuelles et l'indicateur de variabilité $W_{2\%}$ (Figure3 -12).

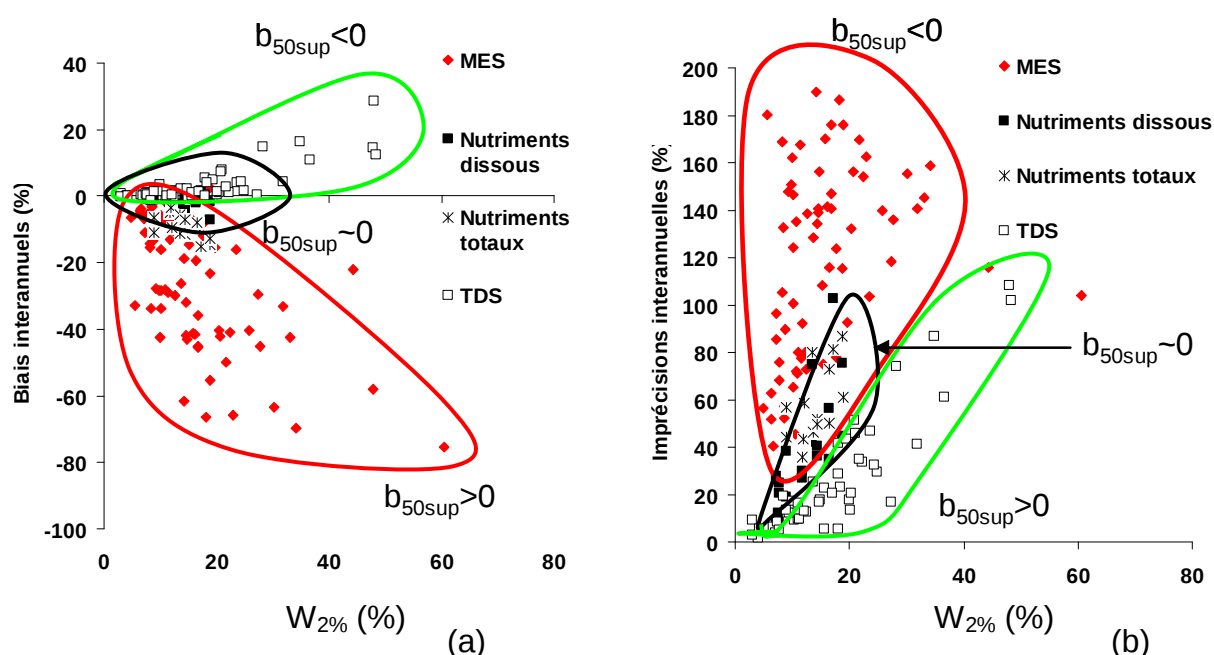


Figure 3-12: Biais (a) et imprécisions (b) générés par la méthode DWC pour un intervalle d'échantillonnage mensuel en fonction du $W_{2\%}$

Plus les $W_{2\%}$ sont forts et plus les performances de la méthode DWC se dégradent. On peut distinguer clairement différentes dégradations des performances par classe de b_{50sup} en fonction du $W_{2\%}$. Pour des éléments qui se concentrent ($b_{50sup} > 0$, nutriments totaux et MES), les flux sont sous-estimés et très imprécis avec l'augmentation des $W_{2\%}$. Pour des éléments stables avec des débits forts ($b_{50sup} \sim 0$, nutriments dissous et quelques SDT) les estimations sont peu ou pas biaisées et l'imprécision tend à augmenter avec les $W_{2\%}$. Pour les éléments dilués ($b_{50sup} < 0$, SDT), les flux sont surestimés et les imprécisions augmentent pour des $W_{2\%}$ croissant. La distribution des incertitudes en fonction du $W_{2\%}$ et par classe de b_{50sup} est similaire à celle observée pour $M_{2\%}$ et confirme l'idée de Moatar et al. (2010), qui établit une relation entre le $M_{2\%}$ et ces deux indicateurs. Afin de préciser cette relation avec l'indicateur de variabilité hydrogéochimique, les incertitudes générées par DWC ont été étudiées en fonction du b_{50sup} .

3.3.3 Indicateur de variabilité hydrochimique (b_{50sup})

La figure 3-13 représente les incertitudes générées par DWC pour une fréquence mensuelle en fonction du b_{50sup} pour les quatre matériaux. Comme pour les autres indicateurs testés ($W_{2\%}$ et $M_{2\%}$), les incertitudes augmentent pour des valeurs de b_{50sup} qu'elles soient positives ou négatives.

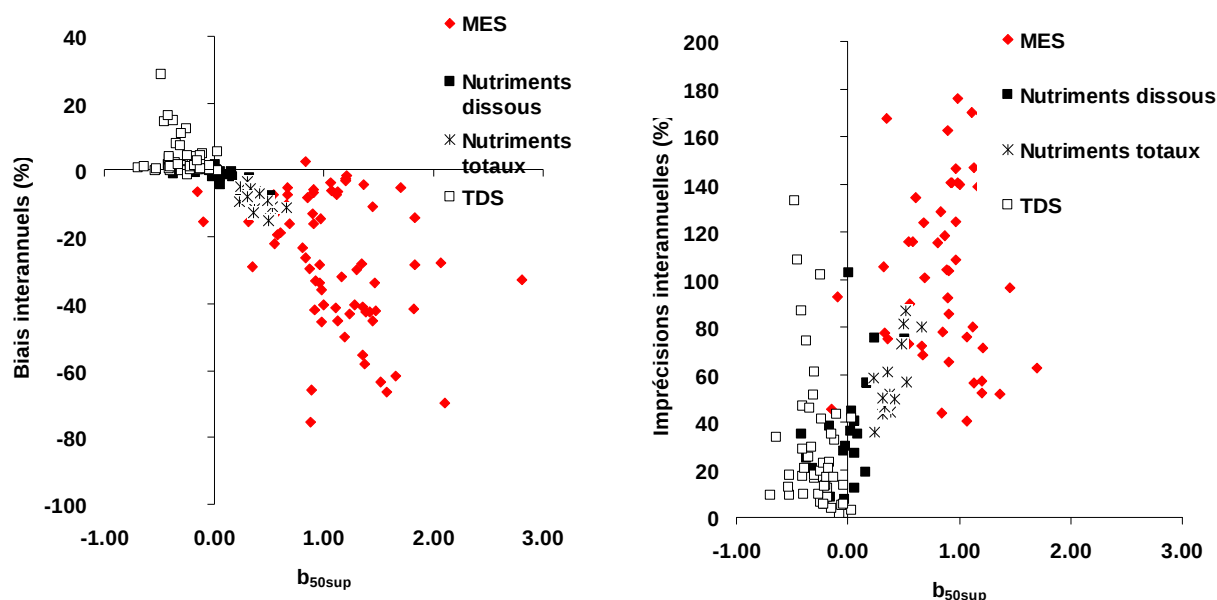


Figure 3-13: Biais et imprécisions générés par la méthode DWC à un intervalle d'échantillonnage mensuel en fonction du b_{50sup}

Au vu de l'ensemble des résultats, les incertitudes calculées avec la méthode DWC montrent un lien fort avec les indicateurs de variabilité. Les abaques définis par le $M_{2\%}$ ont donc été exploitées sur l'ensemble de la base de données pour les éléments concentrés et dilués. La substitution dans l'abaque du $M_{2\%}$ par une relation composée de $W_{2\%}$ et b_{50sup} (Moatar et al., 2010) a également été testée sur l'ensemble des stations.

3.3.4 Exploitation des abaques en fonction de $M_{2\%}$, $W_{2\%}$ et b_{50sup}

Nous avons vu dans le paragraphe 3.1, que l'indicateur de durée $M_{2\%}$ était un indicateur clé dans la compréhension des incertitudes générées par les méthodes basées sur les moyennes.

Cet indicateur a déjà été testé par Moatar et al. (2006) pour cette méthode et un abaque a également été développé pour estimer les incertitudes à partir de cet indicateur. L'abaque proposé pour une fréquence mensuelle de prélèvement est :

$$\begin{aligned} e_{50} &= -0.01(M_{2\%})^2 - 0.095M_{2\%} \\ e_{10} &= -1.36M_{2\%} \\ e_{90} &= 1.50M_{2\%} \end{aligned}$$

Cet abaque a été développé à partir de cinq stations françaises, deux stations sur la Loire moyenne et trois stations sur le bassin de la Seine présentes dans notre base de données, et deux stations

américaines également présentes dans la base qui sont des tributaires du Lac Erié (Rivière Cuyahoga et Grand dans l'Ohio). Les données de ces stations concernaient également les mêmes paramètres de qualité de l'eau à savoir, les sels dissous totaux, les nutriments et les matières en suspension.

Cet abaque a donc été exploité dans ce travail pour tester sa validité sur un plus large panel de stations et les résultats issus de l'abaque seront ainsi comparés à ceux obtenus au cours de cette thèse (Figure 3-14).

L'indicateur des flux de matière ($M_{2\%}$) présente l'inconvénient de n'être disponible qu'à partir d'un suivi continu. Une relation a donc été développée entre le $M_{2\%}$, le $W_{2\%}$ et le b_{50sup} (Moatar et al., soumis 2011) afin de pouvoir calculer le $M_{2\%}$ même lors d'un suivi discret assez lâche des concentrations :

$$M_{2\%} - W_{2\%} = 26.7 b_{50sup}$$

Rappelons que le $W_{2\%}$ correspond au flux d'eau qui s'écoule en 2% du temps, disponible à partir des débits en continus et le b_{50sup} correspond à la pente de la relation concentration débits pour les valeurs supérieures au débit médian.

L'abaque a donc été testé en remplaçant le $M_{2\%}$ par la combinaison du $W_{2\%}$ et b_{50sup} . Les biais ont été générés à partir de l'abaque décrit précédemment pour tous les constituants de qualité de l'eau disponibles dans la base de données. Ces incertitudes ont été ensuite confrontées aux incertitudes obtenues au cours de ce travail (Figure 3-15).

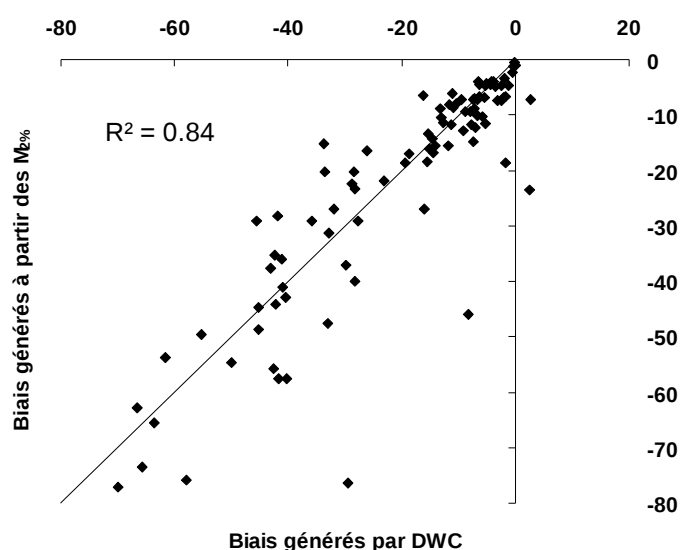


Figure 3-14: Biais générés sur l'estimation des flux de MES et nutriments par la méthode DWC par rapport aux biais générés par l'abaque $M_{2\%}$

L'abaque, créé à partir des $M_{2\%}$ calculé à partir des données journalières, donne de bons résultats de biais par rapport à ceux automatiquement générés par simulation de suivis discrets avec la méthode DWC. Cependant quelques stations donnent des résultats plus élevés avec l'abaque que par la méthode des moyennes. Ce phénomène concerne les stations avec des $M_{2\%}$ élevés comme par exemple la rivière Santa Clara à Los Angeles et la rivière Sanluisrey à Oceanside pour les MES. Pour ces rivières californiennes, la presque totalité des précipitations annuelles survient entre novembre et avril (Ahearn et al., 2005) et produit des événements torrentiels éphémères (Warrick et al., 2004) qui

sont difficilement estimables à un intervalle mensuel. Mis à part ces rares cas « extrêmes », **cet abaque apparaît donc comme un bon outil pour déterminer les incertitudes par la méthode DWC sur une station à partir du $M_{2\%}$** . Cependant le $M_{2\%}$ n'étant pas disponible à partir d'un suivi discret, un deuxième test a été réalisé à partir de la relation développée par Moatar et al. (2010) combinant le $W_{2\%}$ et b_{50sup} .

L'application de ce nouvel abaque est réalisée tout d'abord pour les MES et les nitrates. Un deuxième abaque spécifique aux éléments dilués (Moatar et al., 2010) sera ensuite appliqué aux SDT.

Les résultats de ce test sont présentés à la figure 3-15 pour les constituants qui se concentrent avec les débits, les matières en suspension et certains nutriments.

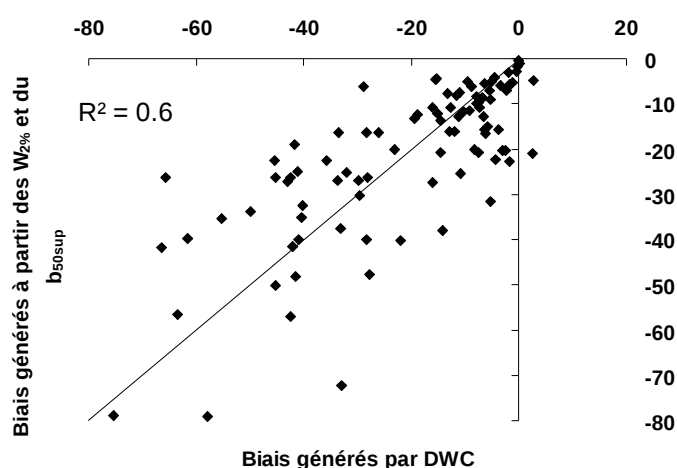


Figure 3-15: Représentation du biais généré par la méthode DWC en fonction du biais généré par l'abaque avec le $W_{2\%}$ et le b_{50sup} , pour les MES et les nutriments concentrés.

Les résultats sont ici globalement satisfaisants, les incertitudes générées par les méthodes (DWC et DWC*) peuvent donc être déduites à partir de cette relation composée des deux indicateurs de variabilité disponibles à partir d'un suivi discret.

3.3.5 Influence des types de relation C-Q (Concentration-Débit)

La figure 3-16 représente les biais interannuels et les imprécisions interannuelles générés par la méthode DWC en fonction du type de relation C-Q. Tous les types de matériaux sont ici confondus et seul le comportement des concentrations par rapport aux débits est pris en compte. **Lorsque les éléments sont concentrés pour les débits les plus forts (c-C ; d-C ; s-C), les flux sont sous-estimés.** Deux types de relation génèrent des sous-estimations plus fortes, à savoir c-C et s-C. Les biais sont en effet plus faibles pour d-C car il y a une compensation des deux effets, dilué et concentré, sur un flux annuel calculé par une moyenne. Lorsque les éléments sont dilués pour les débits les plus forts, c-D, d-D et s-D, les flux sont peu biaisés mais ont tendance à être surestimés. Les valeurs absolues de surestimation sont cependant moins fortes que pour la sous-estimation car la variabilité des concentrations pour les éléments dilués (SDT) est moins importante que pour les éléments concentrés (MES).

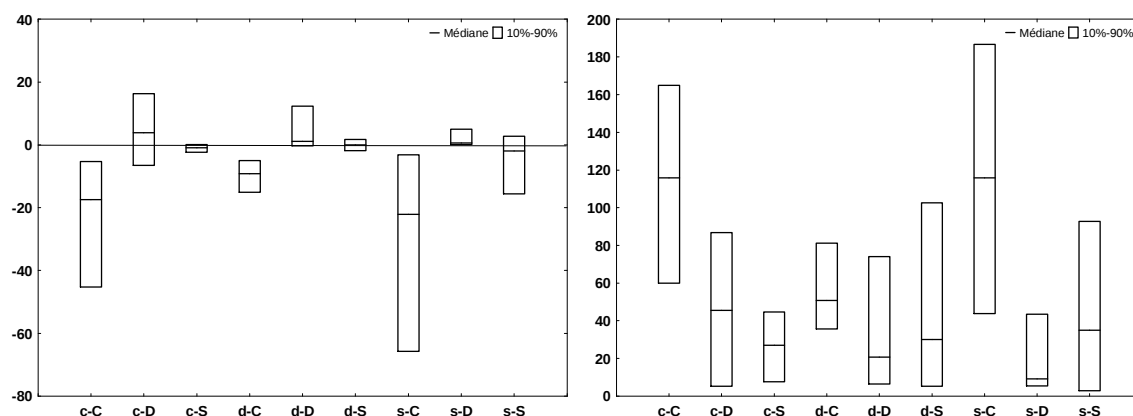


Figure 3-16: Distribution des biais et des imprécisions pour l'ensemble des stations et types de matériaux en fonction de la typologie C-Q (cf figure 1-10) pour un intervalle d'échantillonnage mensuel par la méthode DWC

Les indicateurs de variabilité hydrologique, hydrochimique et hydrosédimentaire influencent donc la qualité de l'estimation des flux annuels par DWC. A un intervalle mensuel, les incertitudes sont fortes si un ou plusieurs des indicateurs de variabilité sont élevés ou pour des types de relations C-Q spécifiques (Tableau 3-8). L'influence de l'intervalle d'échantillonnage a ensuite été testée pour évaluer l'impact de ce facteur sur les incertitudes générées par DWC et DWC*.

Tableau 3-8: Récapitulatif de l'influence des types de relation C-Q sur les incertitudes générées par la méthode DWC

		d-D	d-S	d-C	s-S	s-D	s-C	c-S	c-D	c-C
DWC	Biais	+	++	+	+	++	--	++	+	-
	Imprécisions	+	+/-	-	+/-	++	--	++	+/-	--

3.4. Influence de l'intervalle d'échantillonnage sur l'estimation des flux par les méthodes DWC et DWC*

L'ensemble des résultats précédents ont été réalisés pour un intervalle d'échantillonnage mensuel. Pour l'évaluation des flux de matière en suspension cet intervalle génère des incertitudes élevées en fonction des caractéristiques de variabilités des stations. Afin de réduire ces incertitudes, différents intervalles d'échantillonnage ont été testés pour évaluer l'impact sur les erreurs produites par la méthode des concentrations moyennes pondérées (DWC) et par la méthode des concentrations moyennes pondérées avec correction de Beale (DWC*).

La figure 3-17 représente, pour chaque intervalle d'échantillonnage (de 1 à 30 jours), la médiane des biais interannuels pour toutes les stations MES.

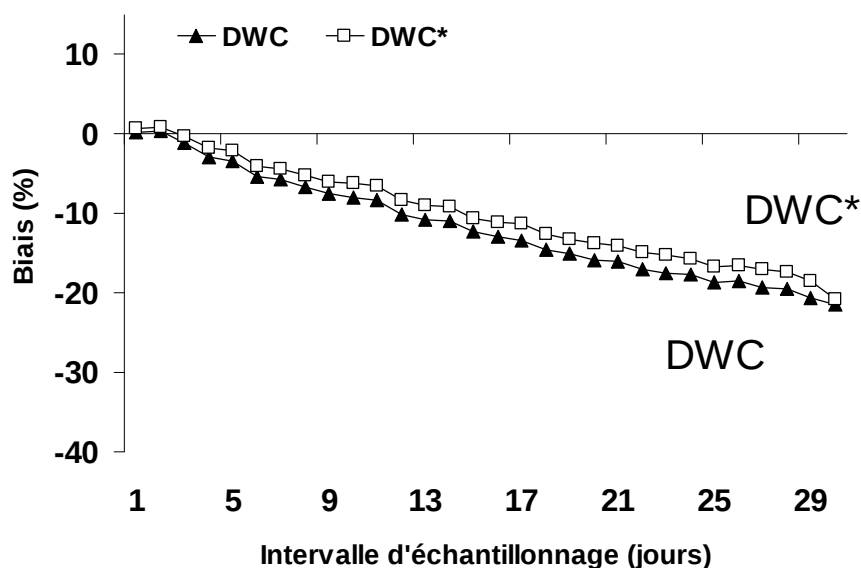


Figure 3-17: Biais interannuels sur l'estimation des flux de MES en fonction de l'intervalle d'échantillonnage pour les méthodes DWC et DWC*

On observe sur la figure 3-17, une relation linéaire entre l'intervalle d'échantillonnage et la médiane des biais générés par les méthodes DWC et DWC*. En effet à un intervalle mensuel, les biais générés sont de 22%. En passant à un intervalle bimensuel, on améliore l'estimation en divisant par deux les incertitudes.

Cependant cette relation a été établie pour les valeurs médianes de 70 stations contrastées, les biais de chaque station peuvent donc se compenser et « lisser » cette tendance linéaire. Il est donc important d'étudier, pour des stations avec des caractéristiques différentes, l'impact de l'intervalle d'échantillonnage sur l'évaluation des flux annuels de MES. Les deux stations sélectionnées sont la Marne à Neuilly et la Mad à Arcata en Californie.

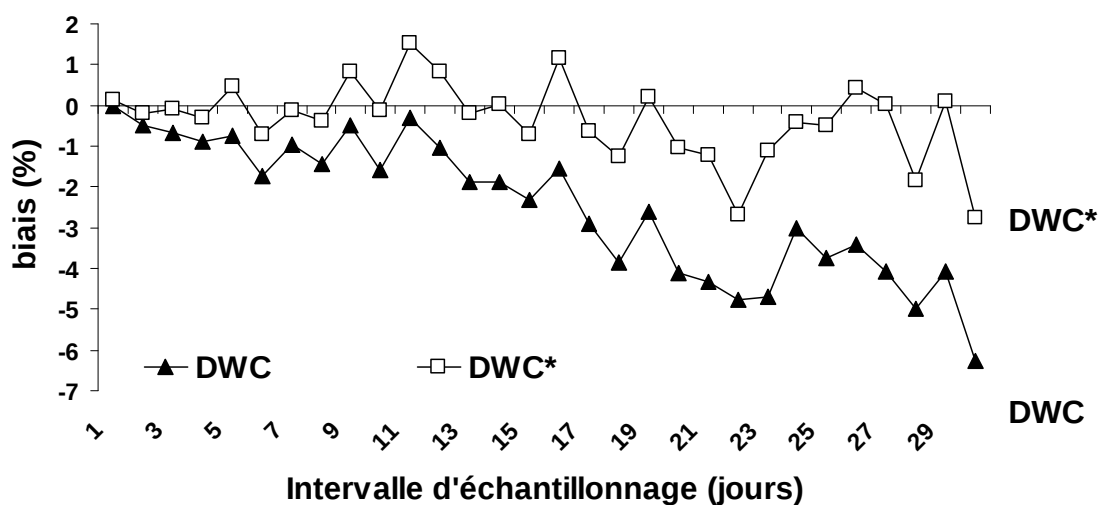


Figure 3-18: Biais interannuels sur l'estimation des flux de MES pour la station Marne à Neuilly en fonction de l'intervalle d'échantillonnage pour les méthodes DWC et DWC*

La Marne à Neuilly (Figure 3-18), dont la variabilité est faible pour les MES ($M_{2\%} = 22$ et $W_{2\%} = 8$), présente la même tendance de linéarité que celle observée sur l'ensemble des stations (figure 3-17). Cette tendance est cependant moins lisse que pour l'ensemble des stations mais ces variations sont probablement liées à un effet « tirage ou simulation » au sein de chaque intervalle de prélèvements. Comme observé précédemment la valeur à un intervalle mensuel est déjà très faible pour ce type de station : -6%. Augmenter l'intervalle d'échantillonnage à une fréquence bimensuelle double le coût pour le gestionnaire mais permet seulement de réduire le biais à 3%. **L'augmentation de la fréquence sur les stations à faible variabilité hydrologique n'a donc qu'un intérêt très limité.**

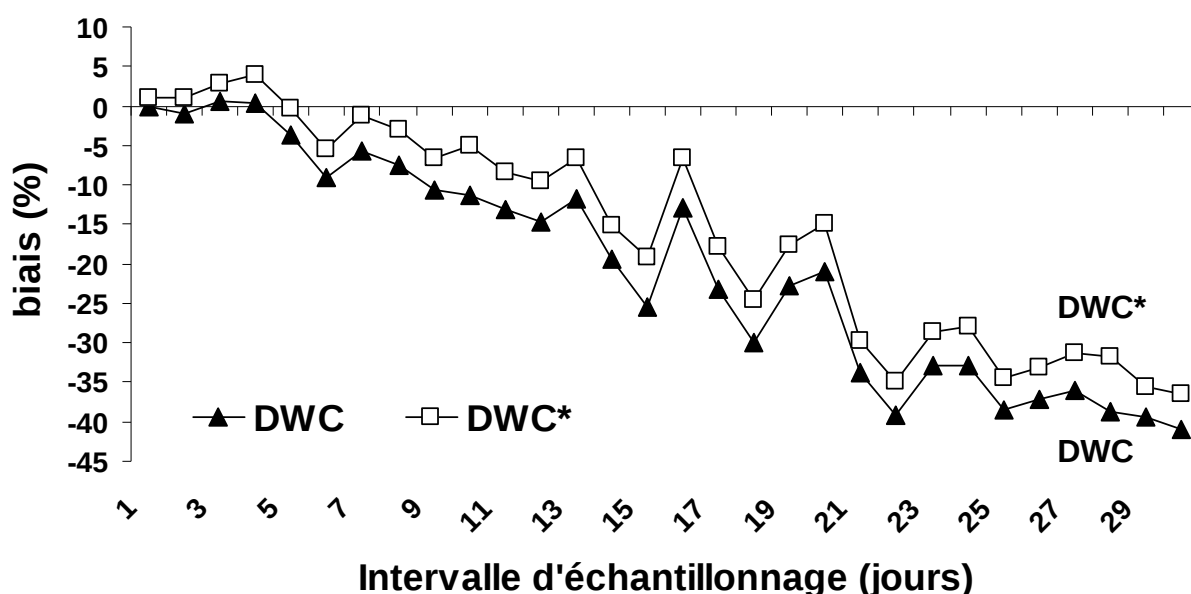


Figure 3-19: Biais interannuels sur l'estimation des flux de MES pour la station Mad à Arcata en fonction de l'intervalle d'échantillonnage pour les méthodes DWC et DWC*

Pour les stations avec une variabilité plus élevée, comme la rivière Mad, à Arcata en Californie présentant un $M_{2\%}$ pour les MES de 59%, on retrouve encore cette même tendance de linéarité (Figure 3-19). L'observation faite sur la figure 3-17 est donc confirmée pour l'ensemble des stations quelques soient leurs caractéristiques. Augmenter la fréquence d'échantillonnage se justifie davantage dans ce cas car cela permet de passer d'un biais de -40% à un biais de -20% en doublant la fréquence d'échantillonnage. Cependant le coût financier est aussi doublé pour un biais qui reste important. Si l'on veut réduire le biais à une valeur acceptable, c'est-à-dire au moins inférieure à 10%, il faut réduire l'intervalle d'échantillonnage en dessous de 7 jours, ce qui dans ce cas multiplie le coût par au moins 4.

L'influence de l'intervalle s'observe aussi en fonction du b_{50sup} (Figure 3-20). Pour des valeurs de b_{50sup} négatives ou nulles (SDT et la plupart des nutriments dissous), les flux estimés sont non biaisés. Il n'y a donc pas d'intérêt à diminuer l'intervalle d'échantillonnage. Plus les b_{50sup} augmentent (cas des nutriments totaux et MES), plus l'influence de l'intervalle d'échantillonnage est importante.

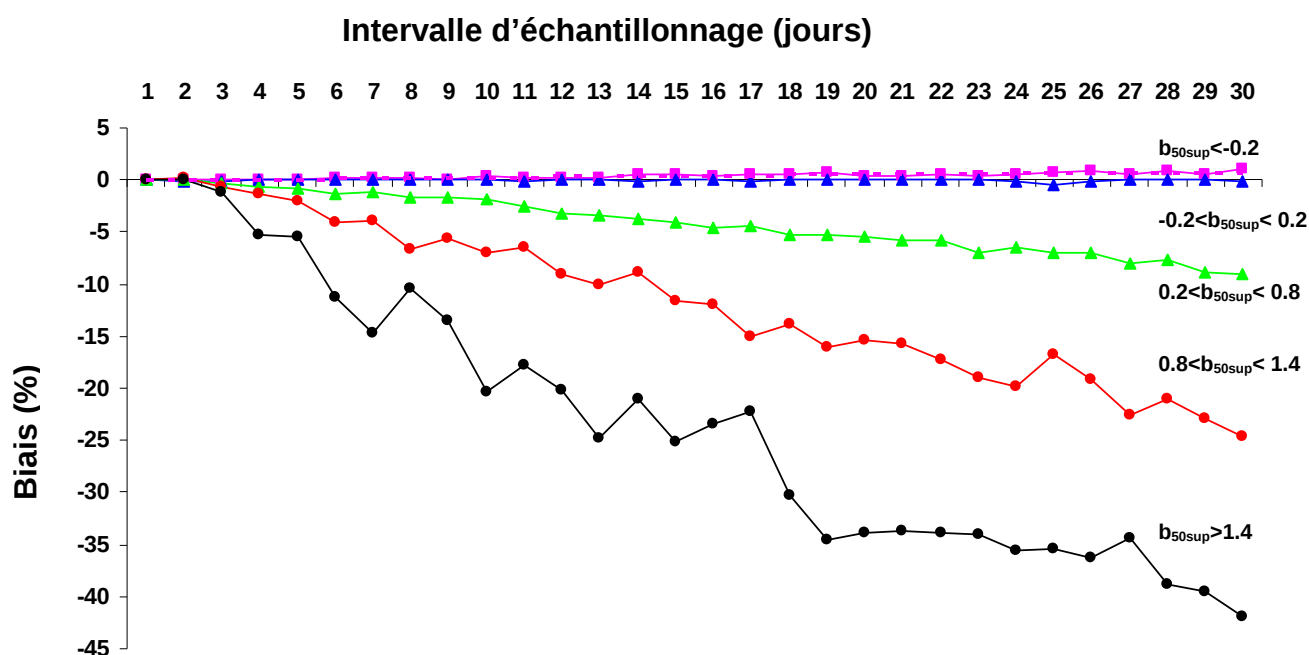


Figure 3-20 : Biais interannuels pour toutes les stations par classes de b_{50sup} en fonction de l'intervalle d'échantillonnage

La diminution des incertitudes par l'intervalle d'échantillonnage se révèle donc avoir un intérêt limité pour le gestionnaire avec un coût très important pour avoir une estimation du flux annuel de MES acceptable par ces méthodes de calculs. Une autre solution envisageable pour diminuer les incertitudes serait de calculer les flux non plus sur un an, mais sur 3, 6 ou 10 ans. L'influence de la durée du calcul des flux est donc testée et étudiée dans la section suivante.

3.5. Influence de la durée du calcul des flux

L'étude de l'influence de la durée du calcul des flux de MES, nitrate (NO_3) et Ammoniaque (NH_4) a été étudiée ici sur trois stations du bassin de la Seine (l'Oise à Méry, la Marne à Neuilly et la Seine à Choisy).

Les tests ont été réalisés pour quatre durées (1, 3, 6 et 10 ans) sur les biais et les imprécisions générés par la méthode des concentrations moyennes pondérées (DWC). Les performances seront présentées pour chacune des stations en fonction des matériaux et pour des intervalles d'échantillonnage de 3 à 30 jours.

3.5.1 Flux de MES.

Pour la Seine à Choisy, station de faible variabilité hydrologique annuelle et interannuelle ($W_{2\%} = 7$), la durée de calcul des flux influence les incertitudes des flux de MES (Figure 3-21). Les flux annuels de MES sont sous-estimés de 10% pour un intervalle d'échantillonnage de 30 jours. Pour les autres

durées de calcul des flux la sous-estimation est plus faible, -2%, voir nulle, mais il n'y a pas de différence significative sur les biais entre des durées de 3, 6 et 10 ans. La durée de calcul influence également les imprécisions : pour un flux annuel les imprécisions sont très fortes à un intervalle de 30 jours atteignant jusqu'à 90%. Puis, à ce même intervalle, l'imprécision diminue avec l'augmentation de la durée de calcul des flux. Ainsi pour une durée de 3 ans l'imprécision est de 40% et diminue à 20% pour une durée de 6 et 10 ans. L'imprécision diminue, quelque soit la durée de calcul des flux, avec l'intervalle d'échantillonnage.

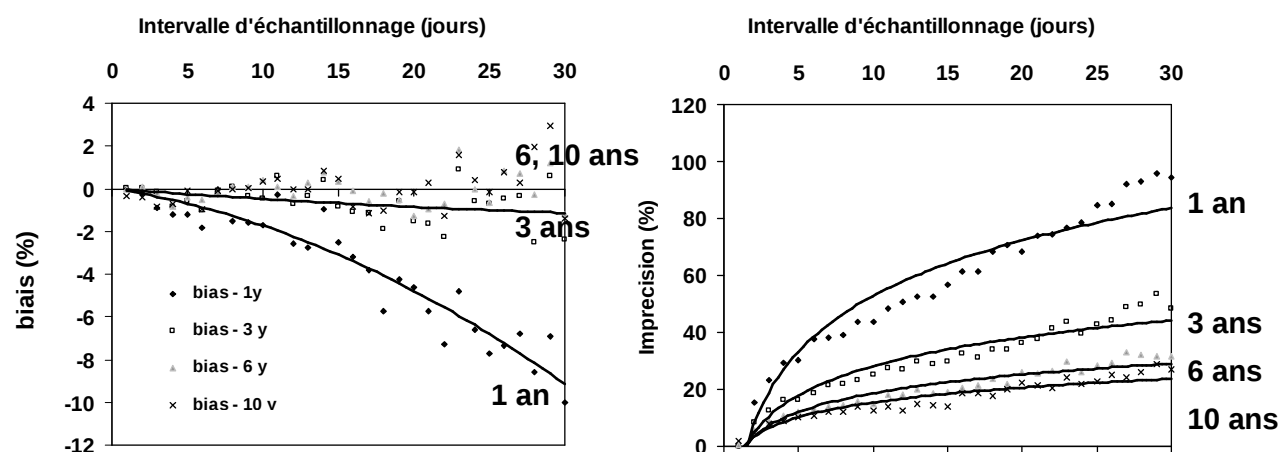


Figure 3-21: Biais et imprécisions sur l'estimation des flux de MES pour la rivière Seine à Choisy pour une durée de calcul des flux de 1, 3, 6 et 10 ans (DWC) en fonction de l'intervalle d'échantillonnage.

La durée de calcul des flux a donc un impact important sur l'estimation du flux de MES et est d'autant plus important que l'intervalle d'échantillonnage est grand. La différence existant entre une durée de 6 et 10 ans est quant à elle très faible. Ainsi pour avoir une estimation correcte du flux de MES à un intervalle mensuel, une durée de 3 ans paraît adaptée à la station de Choisy.

Horowitz (2003) a travaillé sur la durée du calcul des flux par la méthode de régression C-Q. Il observe une diminution des erreurs de -10% à 3% sur le flux de MES pour la rivière Mississippi à Thèbes en réalisant des calculs pour des durées de 1 et 5 ans. Il observe également une diminution de la dispersion des erreurs en augmentant la fréquence d'échantillonnage quelle que soit la durée du calcul des flux.

Les matières en suspension sont un des matériaux les plus variables, il paraît donc logique qu'un flux calculé sur 3 ou 6 ans s'avère mieux estimé qu'un flux calculé sur un an. Cet avantage a été ici quantifié pour les MES, qu'en est-il pour d'autres paramètres de qualité tels que les nutriments?

3.5.2 Flux de nutriments dissous

La durée de calcul des flux a été ici testée sur l'Oise selon la même procédure pour les deux nutriments que sont l'ammoniaque et les nitrates.

3.5.2.1 Ammoniaque (NH₄).

L'influence de la durée de calcul des flux sur les biais de l'estimation des flux d'ammoniaque est différente de celle observée pour les matières en suspension. En effet, quelle que soit la durée et quel que soit l'intervalle d'échantillonnage, les biais sont toujours nuls, entre -1 et 1%. A l'inverse les imprécisions sont influencées par la durée de calcul. Pour un intervalle de 30 jours, la précision des flux annuel par la méthode DWC est pour cette station de l'ordre de 20%. A ce même intervalle pour une durée plus grande (3 et 6 ans), la précision des flux est réduite à 6% et 10% (Figure 3-22).

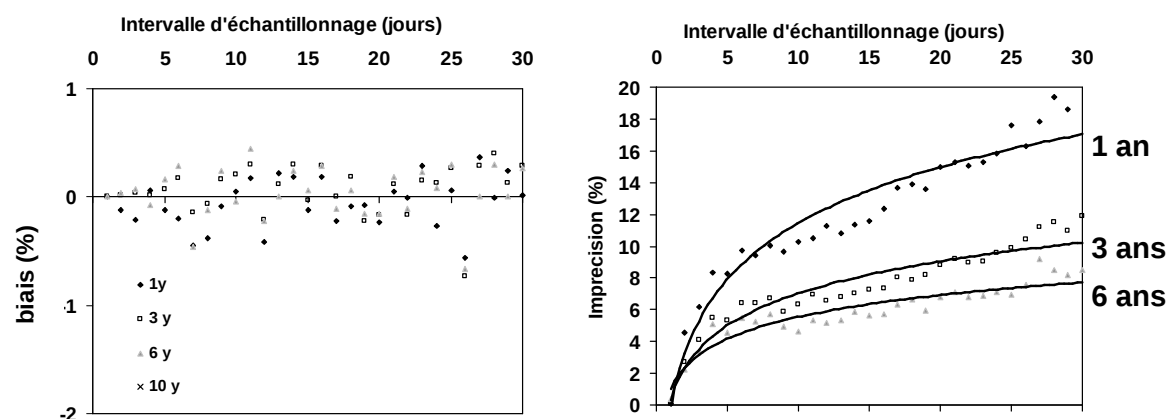


Figure 3-22: Biais et imprécisions sur l'estimation des flux d'ammoniaque pour la rivière Oise à Méry pour une durée de calcul de 1, 3, 6 et 10 ans (méthode DWC) en fonction de l'intervalle d'échantillonnage.

3.5.2.2 Nitrates

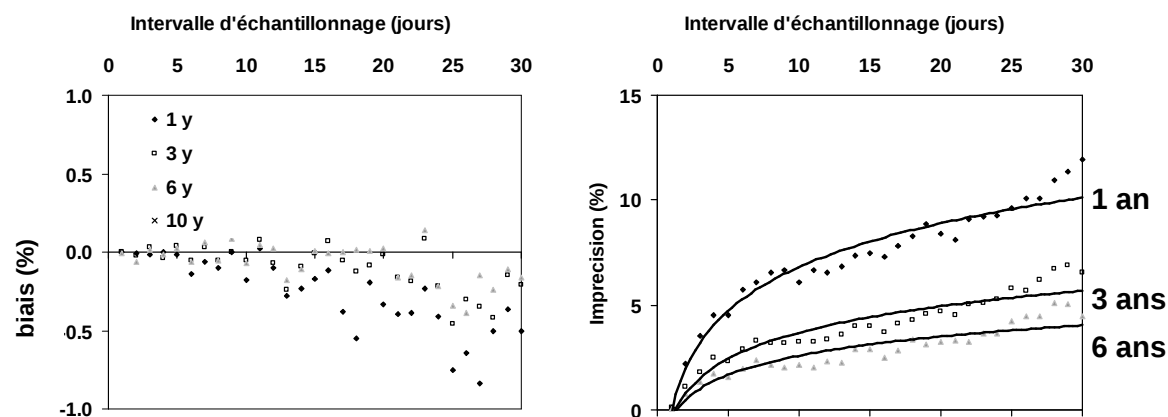


Figure 3-23: Biais et imprécisions sur l'estimation des flux de nitrate pour la Marne à Neuilly pour une durée de calcul de 1, 3, 6 et 10 ans (méthode DWC) en fonction de l'intervalle d'échantillonnage.

La figure 3-23 ne permet pas d'observer une influence significative de l'intervalle d'échantillonnage ni de la durée sur les biais de l'estimation des flux de nitrate. En effet à un intervalle de 30 jours, les différences de biais entre les multiples durées ne sont pas significatives et varient entre -0.5% et 0%.

En ce qui concerne les imprécisions, la tendance est la même que pour l'ammonium et les matières en suspension. A un intervalle mensuel, l'imprécision sur les flux annuels est supérieure à 10%. Plus la durée de calcul augmente, plus l'estimation du flux devient précise : environ 5% pour des durées de 3 ans et 3% pour 6 et 10 ans.

En conclusion, pour l'estimation du flux de nutriments, que ce soit pour l'ammonium ou les nitrates, la durée de calcul des flux n'a pas d'impact sur les biais générés par la méthode DWC. L'incertitude est réduite de moitié en passant d'un flux annuel à un flux calculé sur trois ans ou plus. Le gain de précision en passant de 3 à 6 ans est environ 3 fois moindre que le gain en passant de 1 à 3 ans. Cependant sur ce type de station et ce type de matériau, l'intérêt reste limité car l'estimation est déjà non biaisée et précise pour un flux annuel à un intervalle d'échantillonnage mensuel. Littlewood (1995) a travaillé avec la même méthode sur la rivière Stour à Langham (Angleterre) pour des durées de 1, 2 et 14 ans. Il observe des tendances similaires à celles observées ici sur la Marne à Neuilly.

Ainsi la durée du calcul des flux influence différemment les biais et les imprécisions en fonction du type de matériaux, concentré ou stable avec les débits. L'influence de la durée est donc testée maintenant pour des matériaux qui se diluent avec l'augmentation des débits, comme les SDT.

3.5.3 Durée du calcul des flux de sels dissous totaux (SDT).

L'influence de la durée sur les incertitudes de flux de SDT est cette fois étudiée sur la Marne à Neuilly.

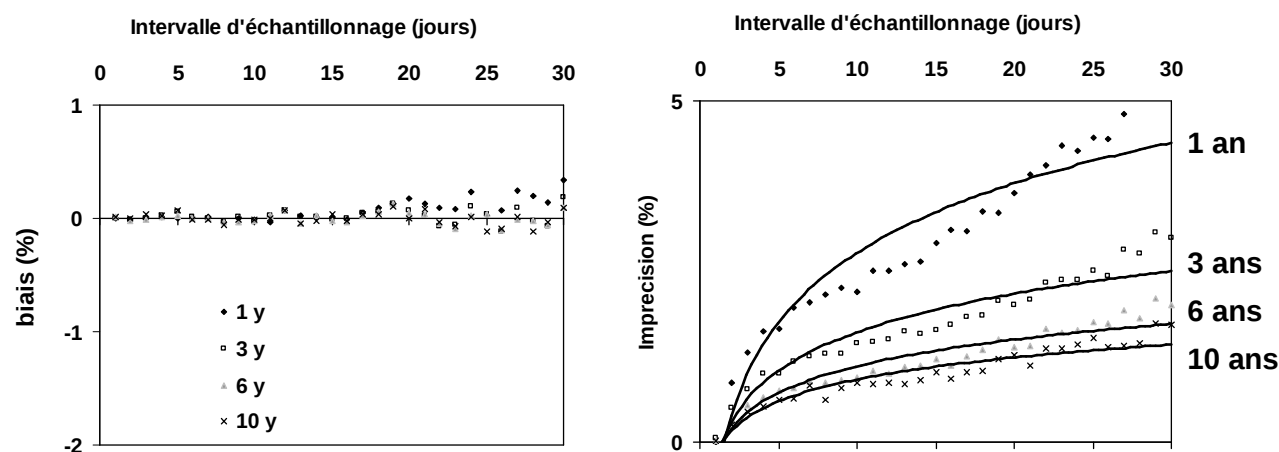


Figure 3-24: Biais et imprécisions sur l'estimation des flux de SDT pour la rivière Marne à Neuilly pour une durée de 1, 3, 6 et 10 ans (méthode DWC) en fonction de l'intervalle d'échantillonnage.

L'estimation du flux de SDT n'est pas biaisée quelque soit la durée de calcul ou l'intervalle d'échantillonnage (Figure 3-24). Une durée de calcul de 1, 3, 6 ou 10 ans génère des biais quasi nuls variant de -0.2% à 0.2% à un intervalle mensuel. L'imprécision sur les SDT est très faible mais comme précédemment elle est influencée par la durée de calcul. A un intervalle d'échantillonnage mensuel, l'estimation est d'autant plus précise que la durée est grande. L'imprécision est très faible de l'ordre de

5% pour un flux annuel et décroît à moins de 3% pour un flux sur 3 ans, à un intervalle d'échantillonnage de 30 jours.

Il apparaît donc au vu de l'ensemble des résultats que l'augmentation de la durée de calcul n'a une utilité marquée que sur l'estimation du flux de MES. Le biais pour les stations testées est donc réduit d'un facteur 4 et l'imprécision d'un facteur 2 en passant d'un flux annuel à un flux calculé sur 3 ans. Pour les nitrates et l'ammoniaque, cette utilité est limitée à l'imprécision avec un gain significatif entre des flux annuels et des flux à 3 ans, et faible entre 3 et 6 ans. Pour les SDT, la durée de calcul n'est pas à prendre en compte.

Ces simulations ont été effectuées pour quelques stations seulement, toutes caractérisées par des variabilités faibles ($W_{2\%}$ et $M_{2\%}$). Nous n'avons pas pu mener une étude complète de la durée sur une gamme de stations ($W_{2\%}$, b_{50sup} , $M_{2\%}$) étendue. Les améliorations apportées par des durées de 3 ans et plus devraient être nettement plus élevées.

3.6. Usage optimal des méthodes basées sur les moyennes (DWC et DWC*).

Au regard des différents résultats obtenus sur l'évaluation des flux de matériaux par la méthode des concentrations moyennes pondérées (DWC) et par la méthode des concentrations moyennes pondérées avec correction de Beale (DWC*), l'usage optimal de ces méthodes, va dépendre du type de matériaux étudiés, de l'intervalle d'échantillonnage et du choix de la durée de calcul. On considère ici un usage optimal lorsque l'estimation du flux est biaisée de $\pm 10\%$ et que l'imprécision est inférieure à $\pm 30\%$ (soit 60% sur les graphiques).

Cette méthode est donc **recommandable** à un intervalle mensuel pour :

- l'estimation du flux annuel de SDT pour des stations dont le $M_{2\%} < 20\%$
- l'estimation du flux annuel de nutriments dissous quelle que soit le $M_{2\%}$
- l'estimation du flux annuel de nutriments totaux pour des stations dont le $M_{2\%} < 15\%$
- l'estimation du flux annuel de MES pour des stations dont le $M_{2\%} < 15\%$

Une estimation des flux de polluants sur 3 ans au moins et jusqu'à 10 ans est également recommandable par cette méthode pour avoir une estimation non biaisée pour les flux de MES et nutriments totaux et pour réduire les imprécisions (MES, Nutriments).

Lorsque la variabilité du flux de matière augmente, il faut réduire l'intervalle d'échantillonnage de 15 jusqu'à 3 jours pour les cas extrêmes caractérisés par des valeurs de $M_{2\%} > 60\%$. Pour choisir le bon intervalle d'échantillonnage dans le cas de rivières à forte variabilité, l'usage de l'abaque (Moatar et al., 2010) est recommandé.

L'inconvénient de l'indicateur $M_{2\%}$ est qu'il n'est pas disponible à partir d'un suivi discret. Cependant Moatar et al.. (2010) viennent d'établir une relation entre le $M_{2\%}$ et le $W_{2\%}$ et le b_{50sup} . Ces deux derniers étant disponibles à partir d'un suivi en continu des débits et d'un suivi discret des

concentrations respectivement. On peut donc établir une matrice «d'intervalle d'échantillonnage acceptable », notée entre parenthèses (Tableau 3-9) pour limiter les biais ($<\pm 10\%$) et les imprécisions ($<\pm 30\%$) en utilisant les méthodes DWC et DWC* pour des stations de variabilité hydrologique allant de $W_{2\%} < 10\%$ à $W_{2\%} > 25\%$ et des gammes d'exposant b_{50sup} allant de <-0.2 à > 1.4 .

Tableau 3-9: Conditions d'utilisation des méthodes DWC et DWC* pour l'estimation des flux annuels quelle que soit le type de matériaux, en fonction des indicateurs de variabilité $W_{2\%}$ et b_{50sup} (30, 15, 7, 3 = intervalle d'échantillonnage acceptable en jours)

	$b_{50sup} < -0.2$	$-0.2 < b_{50sup} < 0.2$	$0.2 < b_{50sup} < 0.8$	$0.8 < b_{50sup} < 1.4$	$b_{50sup} > 1.4$
$W_{2\%} < 10\%$	DWC (30) DWC*(30)	DWC(30) DWC*(30)	DWC(30) DWC*(30)	DWC(30) DWC*(30)	DWC (7) DWC*(7)
$10\% < W_{2\%} < 15\%$	DWC(30) DWC*(30)	DWC(30) DWC*(30)	DWC(30) DWC*(30)	DWC (3) DWC* (3)	DWC (3) DWC* (3)
$15\% < W_{2\%} < 25\%$	DWC(30) DWC*(30)	DWC(30) DWC*(30)	DWC (15) DWC* (15)	DWC (3) DWC* (3)	DWC (3) DWC* (3)
$W_{2\%} > 25\%$	DWC(30) DWC*(30)	Non documenté	Non documenté	DWC(3) DWC* (3)	DWC (3) DWC* (3)

Une analyse de la distribution des erreurs annuelles générées par la méthode DWC à un intervalle d'échantillonnage mensuel est ensuite réalisée en fonction des mêmes gammes de $W_{2\%}$ et b_{50sup} . Les $W_{2\%}$ utilisés ici sont les valeurs annuelles alors que les b_{50sup} sont interannuels, ce qui permet dans ce cas de documenter toutes les cases de la matrice.

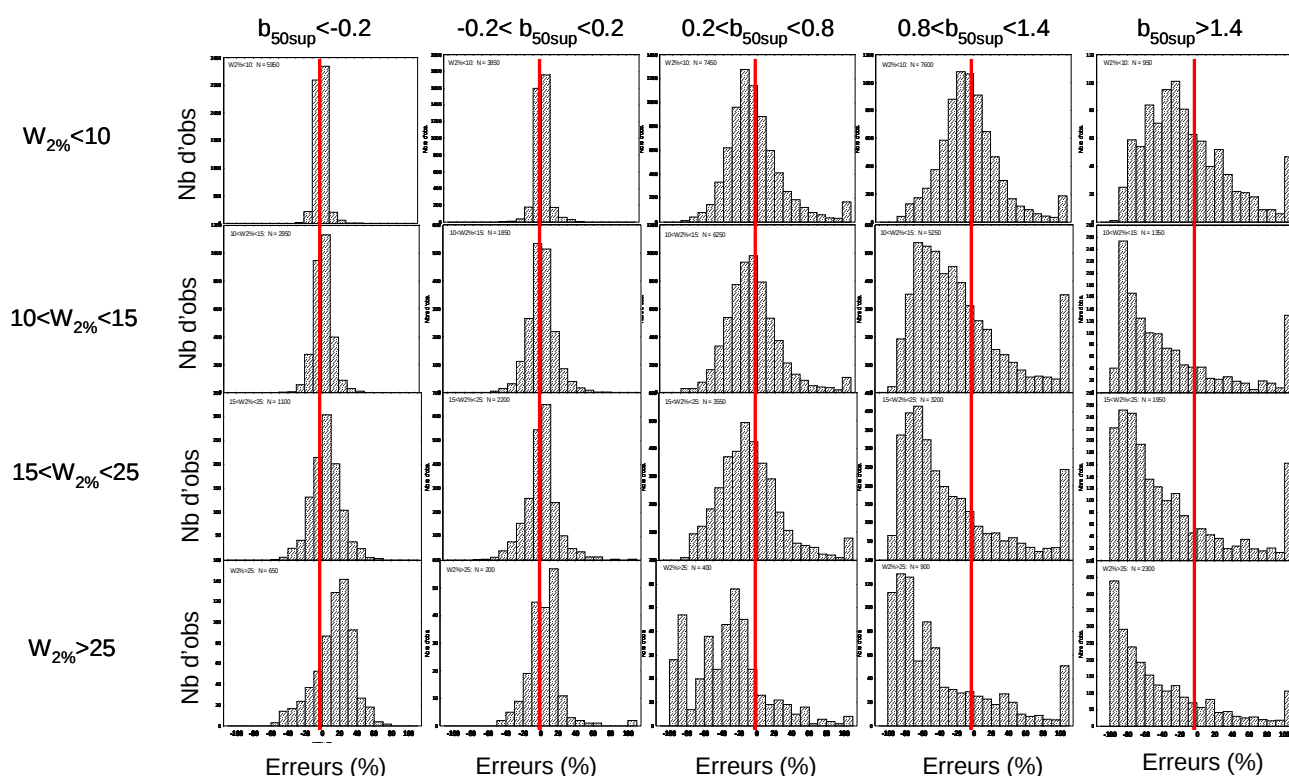


Figure 3-25: Distributions des erreurs annuelles sur les flux annuels générés par la méthode DWC à un intervalle d'échantillonnage mensuel par classe de $W_{2\%}$ et b_{50sup} .

La figure 3-25 représentant les distributions des erreurs annuelles en fonction des gammes de $W_{2\%}$ et b_{50sup} de la matrice, montre des résultats similaires à ceux obtenus au tableau 3-9. Les conditions hydrologiques et hydro-chimiques où la méthode DWC est utilisable à un intervalle mensuel sont les mêmes à l'échelle des erreurs annuelles ou interannuelles. La dispersion est alors centrée sur 0 et 80% des erreurs sont comprises entre -30% et 30%. Dans les autres cas, la distribution est asymétrique, illustrant la sous-estimation importante pour des conditions de variabilités hydrologiques et hydro-chimiques élevées.

La matrice ($W_{2\%}$, b_{50sup}) est utilisée pour décrire les performances d'une méthode de calcul et donner la fréquence acceptable pour des variabilités hydrologiques de plus en plus fortes ($W_{2\%} > 25\%$) et des variabilités hydro-chimiques de plus en plus fortes, caractérisées par des patrons de concentrations marquées ($b_{50sup} > 1.4$). **Il faut noter que cette matrice n'est plus basée sur la nature des matériaux transportés par les rivières mais sur leur type de variation avec les débits pour la moitié supérieure des débits.** Cette approche pour analyser les performances des méthodes DWC et DWC* sera étendue aux autres méthodes testées (Chapitres 4 et 5) et synthétisée au chapitre 6.

4. Analyse des incertitudes générées par les méthodes d'extrapolation (IRC, IRC*, SRC₅₀, SRC₅₀*)

Dans ce chapitre, quatre méthodes de régression sont testées : i) la méthode classique de régression intégrale (IRC, voir section 2.2.4.2) qui consiste à déterminer les flux après reconstitution des concentrations non mesurées à l'aide d'une régression linéaire sur le logarithme des concentrations et de débits, ii) la méthode de régression segmentée (SRC₅₀, voir section 2.2.4.3) par rapport au débit médian : deux régressions linéaires sont réalisées sur les logarithmes des concentrations et des débits pour les couples C-Q, une en dessous et une au dessus du débit médian, les flux sont ensuite définis par l'exploitation de ces deux régressions, iii) les deux méthodes précédentes avec l'ajout du facteur de correction de Ferguson (1986) (IRC*, SRC₅₀*, voir section 2.2.4.2 et 2.2.4.3 respectivement).

La distribution des incertitudes par la méthode classique sera tout d'abord développée en fonction des types de matériaux (MES, SDT et Nutriments) à une échelle annuelle et interannuelle. Dans un second temps, l'apport de la segmentation sera quantifié en termes de biais et d'imprécision pour chaque type de matériaux, enfin après l'ajout du facteur de correction. Différents indicateurs de variabilité sont testés pour deux méthodes (la méthode de régression intégrale IRC et la méthode de régression segmentée avec correction de Ferguson SRC₅₀*), ainsi que l'influence de la fréquence d'échantillonnage.

A partir de ces résultats, l'usage optimal des méthodes sélectionnées comme les plus performantes est établi sur la base des erreurs annuelles et interannuelles.

4.1 Distribution des incertitudes pour un intervalle d'échantillonnage mensuel de surveillance par type de matériaux (méthode IRC)

La figure 4-1 présente la distribution des biais interannuels à un intervalle d'échantillonnage mensuel pour quatre matériaux fluviaux (SDT, nutriments dissous et totaux, MES), générés par la méthode de régression intégrale (IRC). Les erreurs produites par cette méthode sont différentes selon les matériaux. **Les flux de matériaux dissous (SDT et nutriments dissous) sont généralement surestimés alors que ceux des matériaux particuliers sont sous-estimés.** Ceci est en accord avec les résultats obtenus dans la littérature sur un nombre limité de stations (Walling, 1977 ; Ferguson, 1986 ; Horowitz, 2008).

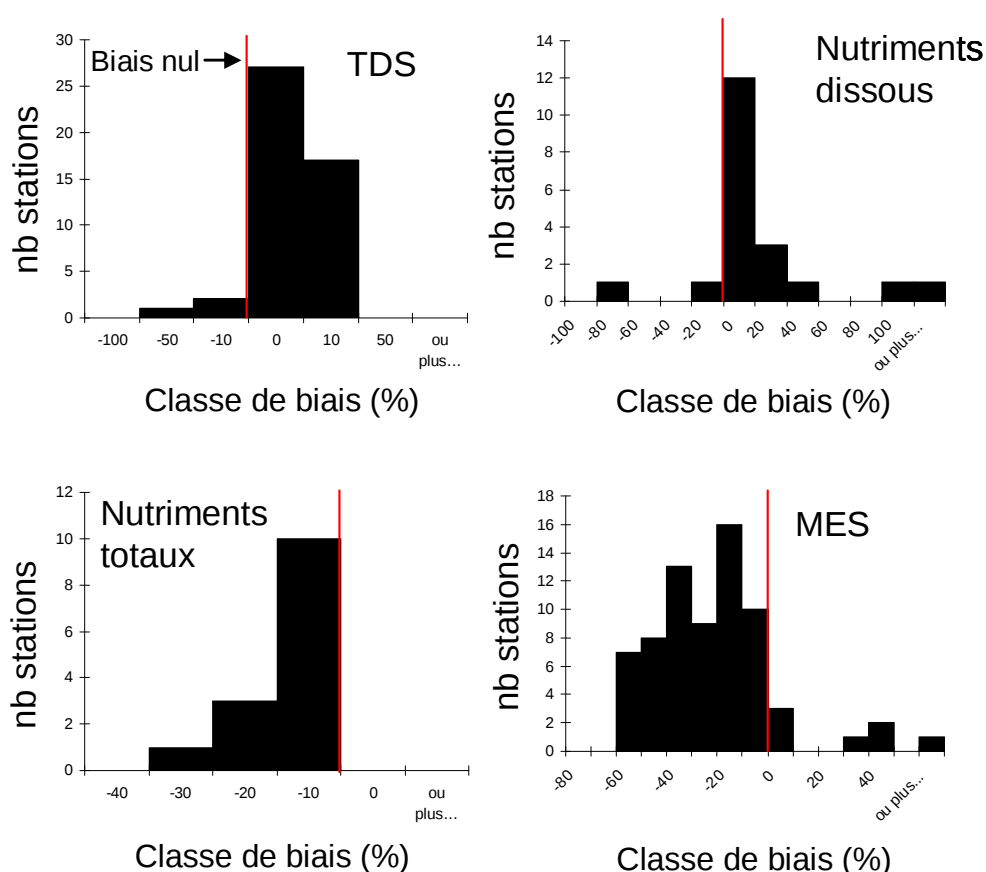


Figure 4-1 : Distribution des biais interannuels à un intervalle d'échantillonnage mensuel pour l'ensemble des stations sur l'estimation du flux de SDT, nutriments dissous, nutriments totaux et MES par la méthode IRC.

4.1.1 Incertitudes interannuelles sur les flux annuels de MES

Les caractéristiques des erreurs générées par la méthode IRC sont données pour chaque station dans le tableau 4-1. Les stations sont classées par $M_{2\%}$ croissant. Les caractéristiques pour les trois

autres méthodes (IRC*, SRC₅₀, SRC₅₀*) sont présentées aux annexes 2, 3 et 4. Le coefficient de détermination moyen (r^2) et la variance moyenne (σ^2) des régressions sur les 50 simulations sont également indiqués.

Tableau 4-1: Incertitudes interannuelles sur les flux de MES générées par la méthode IRC à un intervalle d'échantillonnage mensuel

Site	Min	Max	e10	e90	e50	Imprécision	M _{2%}	W _{2%}	b _{50sup}	Typologie	r ²	σ ²
Missouri à Culbertson, MT	-41	9	-35	-1	-26	34	16	6	1.36	c-C	0.30	0.08
Rhin à Maxau, Germany	-40	43	-35	13	-17	48	16	5	1.13	c-C	0.34	0.05
Seine à Poses, France	-35	29	-29	11	-14	40	16	7	1.06	c-C	0.59	0.03
Oise à Mery, France	-56	80	-52	24	-17	76	17	8	0.67	c-C	0.52	0.06
charente, France	-47	40	-30	-3	-16	27	18	11	-0.15	c-D	0.01	0.07
Tennessee à Paducah, KY	-57	37	-41	5	-12	46	21	10	0.69	c-C	0.40	0.15
Marne à Neuilly, France	-56	17	-48	-1	-20	46	22	8	1.07	c-C	0.58	0.06
Sacramento à Freepore, CA	-61	80	-54	34	-26	88	23	7	0.91	c-C	0.67	0.04
Des Moines à Saylorville, IA	-57	116	-49	62	-24	111	23	12	0.54	c-C	0.69	0.07
Mississippi R à St Louis, MO	-70	108	-49	32	-18	82	23	9	1.20	c-C	0.44	0.10
Mississippi à Anoka, MN	-63	4	-39	-9	-24	30	23	9	1.20	s-C	0.39	0.10
Isle, France	-51	40	-38	11	-17	49	24	12	0.66	c-C	0.40	0.07
Seine à Choisy, France	-53	8	-47	-8	-33	39	25	7	1.45	s-C	0.54	0.06
Green R à Green , UT	-79	65	-59	11	-31	70	25	11	0.67	c-C	0.31	0.25
Iowa à Wappelo, IA	-72	79	-60	31	-26	91	26	9	0.55	c-C	0.20	0.15
Rio Grande à Otowi Bridge, NM	-82	210	-70	75	-42	145	26	12	0.33	c-C	0.18	0.23
Minnesota R à Mankato, OH	-3	1865	-11	-59	-31	78	27	15	0.35	c-C	0.30	0.13
Tennessee à Savannah, TN	-50	43	-39	6	-22	45	28	10	0.91	c-C	0.33	0.13
Scioto à Chillicothe, OH	-60	15	-39	-4	-21	35	28	12	0.90	c-C	0.48	0.10
Columbia à Vancouver, WA	-54	69	-48	36	-11	83	30	6	1.70	c-C	0.66	0.06
Iowa à Wappelo, IA	-73	33	-63	-10	-45	53	32	8	0.32	c-C	0.35	0.17
Green R nr Jensen , UT	-75	69	-66	24	-31	90	34	11	1.12	c-C	0.33	0.25
Dordogne, France	-77	9	-64	-22	-44	42	35	8	1.46	c-C	0.43	0.15
Garonne, France	-75	-9	-64	-30	-50	34	35	8	1.83	c-C	0.36	0.21
Tradewater à Olney, KY	-71	-11	-59	-30	-47	29	35	18	0.68	c-C	0.39	0.17
Green à Mudfordville, KY	-58	4	-51	-19	-37	32	36	14	0.84	c-C	0.39	0.17
Brazos à Richmond, TX	-77	99	-48	46	-1	93	36	15	0.97	c-C	0.81	0.08
Arkansas à Las Animas, CO	-93	88	-74	10	-46	84	37	14	0.61	c-C	0.26	0.32
Little Black à Success, MO	-71	61	-61	15	-38	76	38	20	-0.10	s-S	0.00	0.20
East Fork White R à Seymour, IN	-58	42	-46	-4	-27	42	39	16	0.58	c-C	0.33	0.11
Tennessee Chattanooga, TN	-44	72	-36	32	-10	68	39	11	1.21	c-C	0.41	0.12
Cuyahoga Independence, OH	-61	5	-51	-18	-37	33	41	10	0.97	c-C	0.39	0.17
Cuyahoga Old Portage, OH	-76	5	-62	-25	-47	37	41	10	0.97	c-C	0.36	0.14
Sandusky nr Fremont, OH	-67	76	-53	6	-32	59	42	19	0.81	c-C	0.49	0.15
San Juan R à Shiprock, NM	-94	54	-87	-13	-66	73	43	11	0.35	c-C	0.13	0.42
Garonne94, France	-76	-11	-67	-31	-53	36	44	10	1.83	c-C	0.42	0.17
Maumee à Waterville, OH	-22	39	-18	14	-6	32	44	19	0.84	s-C	0.42	0.02
Dan à Paces, VA	-60	13	-50	-8	-31	41	47	15	1.16	c-C	0.43	0.07
Arkansas R à Arkansas city, KS	-81	169	-53	47	-22	100	47	24	0.91	c-C	0.46	0.15
River Raisin à Monroe, MI	-77	-18	-68	-37	-52	31	49	15	0.92	s-C	0.21	0.16
Grand à Painesville, OH	-79	-22	-69	-41	-57	28	49	17	0.99	s-C	0.41	0.13
Grand à Painesville, OH	-88	-28	-83	-50	-66	32	49	17	0.99	s-C	0.27	0.20
Gave, France	-83	21	-68	-17	-48	51	49	9	2.07	c-C	0.39	0.18
Isere, France	-78	-5	-65	-26	-50	39	51	6	2.81	c-C	0.43	0.15
Delaware à Trenton, NJ	-85	-6	-77	-36	-54	41	55	10	1.38	c-C	0.31	0.18
Conococheague C à Fairview, MD	-83	23	-66	-28	-48	38	55	16	1.11	c-C	0.32	0.21
Fisher à Libby, MT	-76	22	-66	-1	-29	64	56	13	1.30	c-C	0.68	0.14
Juniata R à Newport, PA	-80	-4	-64	-26	-45	38	57	15	1.24	c-C	0.49	0.15
Muddy C nr Vaughn, MT	-80	-11	-71	-27	-41	44	59	11	1.35	s-C	0.42	0.13
Mad à Arcata, CA	-70	3	-62	-26	-45	36	59	22	1.36	c-C	0.84	0.14
Coal à Alum Creek, AZ	-63	24	-46	4	-26	50	61	20	1.29	c-C	0.64	0.16
Trinity à Hoopa, CA	-18	93	0	53	22	53	62	21	1.47	c-C	0.85	0.10
Siuslaw à Mapleton, OR	-85	-16	-79	-39	-57	40	62	17	1.13	c-C	0.52	0.14
Feather à Gridley, CA	-90	107	-81	30	-21	111	63	18	0.85	c-C	0.12	0.09
Pembina R à Walhalla, ND	-88	-31	-82	-50	-65	33	64	32	0.93	s-C	0.49	0.16
Eel à Fort seward, CA	-79	-3	-68	-23	-43	46	65	28	1.44	c-C	0.87	0.14
Rappahannock R à Remington, VA	-86	31	-80	-43	-67	37	66	19	1.35	c-C	0.39	0.19
Brandywine creek à Chadds ford, PA	-86	-2	-80	-50	-70	30	69	14	1.66	s-C	0.43	0.17
Redwood à Burkburnett, TX	-77	9	-68	-25	-51	42	69	22	1.19	c-C	0.31	0.14
Pecos à Santa rosa, Nm	-72	25274	-53	1142	-10	1195	70	33	1.42	c-C	0.61	0.30
Klamath R à Orleans, CA	-72	92	-56	63	-29	120	71	16	1.82	c-C	0.80	0.08
Gila R nr Solomon, AZ	-93	513	-91	124	-13	215	71	26	1.00	c-C	0.45	0.49
Upper Iowa à Dorchester, IA	-93	63	-84	-12	-64	72	75	18	1.57	s-C	0.40	0.24
Eel à Scotia, CA	-80	82	-53	2	-26	55	76	30	1.52	c-C	0.84	0.17
Creek river, Ca	-90	-14	-79	-38	-61	40	81	23	0.89	s-C	0.36	0.14
San pedro à Charleston, Ar	-64	979	-51	374	39	425	82	48	1.37	s-C	0.62	0.31
Arkansas à Kinsley, KS	-75	208	-68	11	-40	80	83	27	0.87	c-C	0.35	0.20
Paria à Leesferry, Ar	-64	9942	15	2421	352	2406	83	34	2.10	c-C	0.53	0.68
Sanluisrey à Oceanside, CA	-100	284	-96	120	-22	216	96	44	0.55	s-C	0.33	0.13
Santa Clara R à Los Angeles-Ventura Co Line, CA	-67	2311	-40	458	39	498	98	61	0.88	c-C	0.44	0.26

Les biais et les imprécisions ne semblent pas liés au r^2 pour les MES. Pour un r^2 similaire d'environ 0.65, le biais sur l'estimation du flux est de -1% pour la rivière Brazos à Richmond (TX) et de -57% pour la rivière Siuslaw à Mapleton (OR). En revanche des variances fortes semblent induire des imprécisions élevées. Pour la rivière Paria à Leesferry, la variance sur les valeurs supérieures au débit médian est de 0.53. Ceci indique une variation importante des concentrations estimées pour les forts débits et donc une dispersion des flux importante en fonction des simulations de surveillance. Plusieurs études ont montré des régressions C-Q peu ou pas significatives qui peuvent sous-estimer

ou surestimer les concentrations, notamment pour les rivières des régions de type méditerranéen (Rovira et Batalla, 2006 ; Alexandrov et al., 2007 ; Zabaleta et al., 2007). Pour de nombreuses rivières, comme par exemple la rivière Eel, une bonne corrélation existe sur l'intégralité des mesures (Morehead et al., 2003) mais il n'existe pas de corrélation significative si l'on considère uniquement les concentrations maximales et les débits correspondants (Tramblay et al., 2010) d'où une mauvaise estimation.

Il n'y a que pour quatre stations très particulières, qu'on peut qualifier d'hyper turbides, où l'erreur médiane est positive c'est-à-dire que le flux annuel est surestimé : Trinity à Hoopa, San Pedro à Charleston, Paria à Leesferry et Santa Clara à Los Angeles. En Californie, où le climat est de type méditerranéen, les débits sont influencés par les précipitations hivernales et sont sujets aux productions épisodiques de sédiments (Hecht, 1993). Ces stations présentent des cycles saisonniers très importants avec la presque totalité des précipitations annuelles survenant entre novembre et avril (Ahearn et al., 2005) et qui produisent des événements torrentiels éphémères (Warrick et al., 2004). Le bilan sédimentaire est principalement dominé par les MES et la totalité de la charge annuelle de sédiments est transportée par un nombre limité d'événements extrêmes (Inman et Jenkins, 1999 ; Cherifi et Loudiki, 1999 ; Meybeck et al., 2003). Ces quatre stations sont donc des rivières arides ou semi-arides avec des $M_{2\%}$ très forts (jusqu'à 98% pour Santa Clara). Pour ces stations lors des forts débits, la concentration en MES fluviale atteint sa limite (aux environs de 100 000 mg/l) ce qui correspond à une inflexion remarquable du nuage de points C-Q (Figure 4-2) dont la forme diffère fortement de celui observé dans les autres stations. Cette inflexion s'observe pour 20 à 30% des couples C-Q et est donc largement masquée par une troncature à 50% (Figure 4-2). L'ajustement à une fréquence mensuelle tend donc à surestimer fortement les concentrations et donc les flux pour les débits les plus forts.

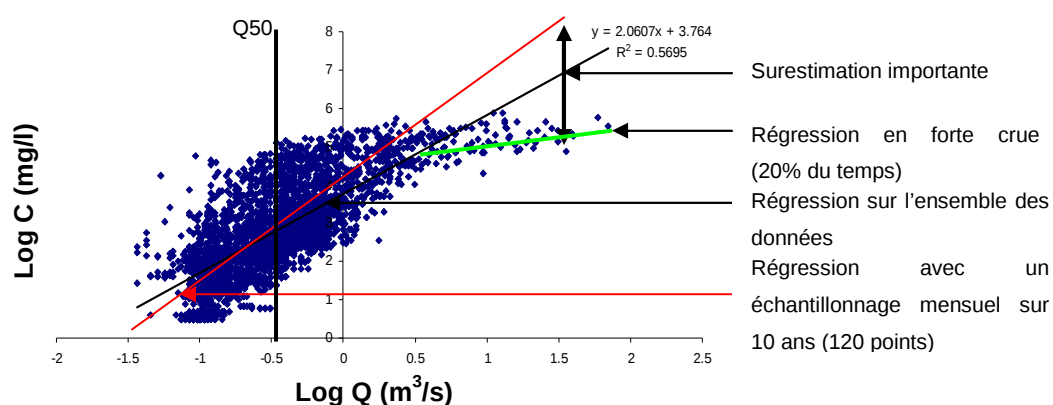


Figure 4-2 : Représentation d'une régression sur l'ensemble des couples C-Q de la base de données journalières et d'une régression sur une simulation d'échantillonnage à un intervalle mensuel (120 couples C-Q) par la méthode IRC (exemple de la rivière Paria à Leesferry).

On rappelle que la régression est déterminée sur une période de 10 ans et est ensuite appliquée à des années dont les conditions hydrologiques sont différentes. Il est donc important de regarder l'évolution des erreurs annuelles.

4.1.2 Erreurs annuelles sur les flux annuels de MES pour deux rivières contrastées

Deux stations aux caractéristiques contrastées ont été sélectionnées : l'Oise à Méry ($M_{2\%} = 17\%$) et la rivière Redwood à Burkburnett ($M_{2\%} = 69\%$). La distribution des erreurs annuelles ainsi que la distribution des erreurs interannuelles sont représentées sur la figure 4- 3 pour ces deux stations.

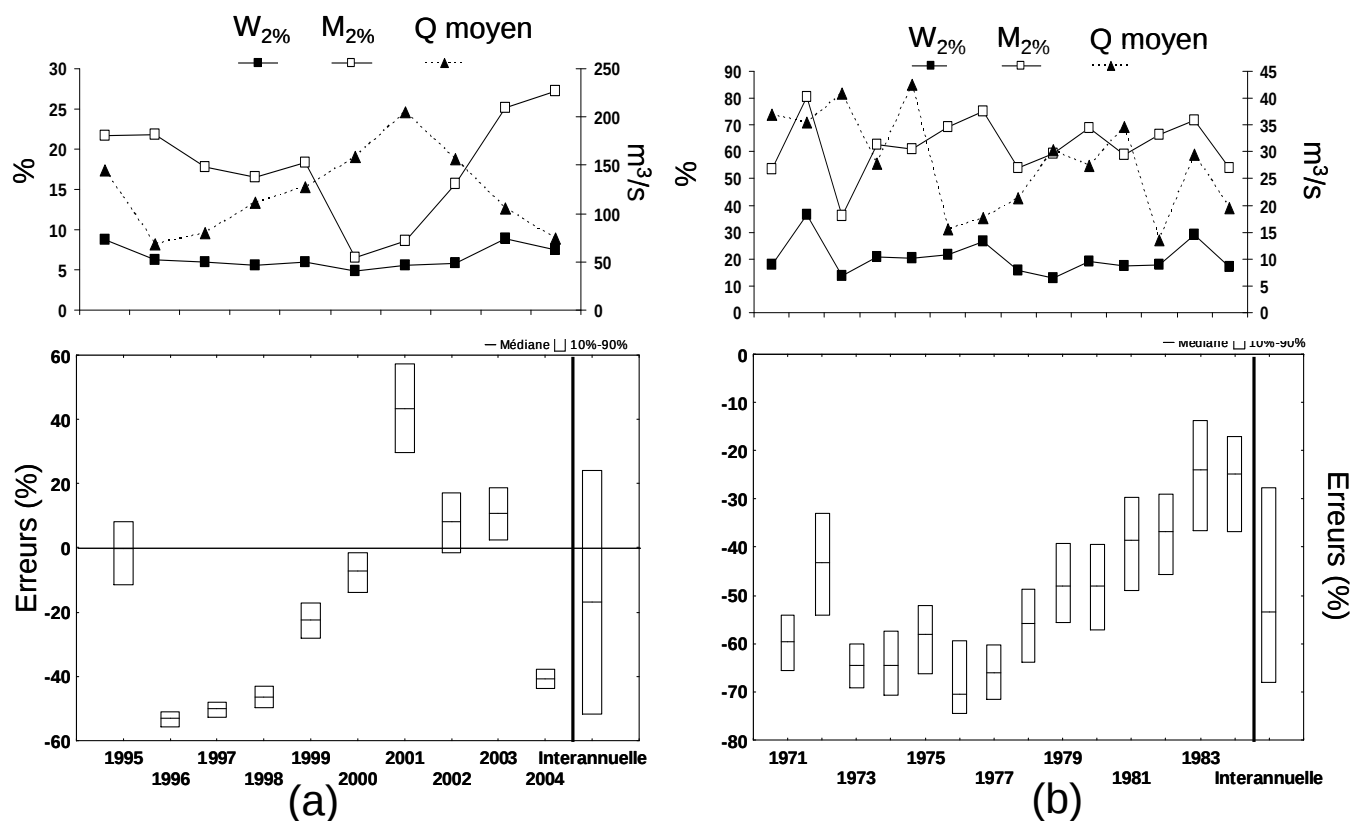


Figure 4-3 : Distribution des erreurs annuelles des flux de MES calculés par la méthode IRC à un intervalle d'échantillonnage mensuel pour deux stations aux caractéristiques contrastées : a) Oise à Méry (échelle de -80% à 80%), b) Redwood à Burkburnett (échelle de 0 à -80%).

La distribution des erreurs annuelles est différente entre les années mais également entre les stations. Dans le cas de l'Oise (Figure 4- 3a), les distributions des erreurs annuelles sont très dispersées avec des sous-estimations importantes d'environ -50% pour l'année 1996 et une surestimation supérieure à 40% pour l'année 2001. Sur les 10 ans de données pour l'Oise, l'année 1996 correspond à l'année la plus sèche et 2001 à l'année la plus humide. **Il y a donc une tendance à sous-estimer les flux de MES pour les années sèches et à surestimer les flux pour les années humides.** Cette tendance s'explique sur la figure 4- 4 par les différentes pentes de régressions spécifiques à chaque année par rapport à la simulation sur les 10 ans.

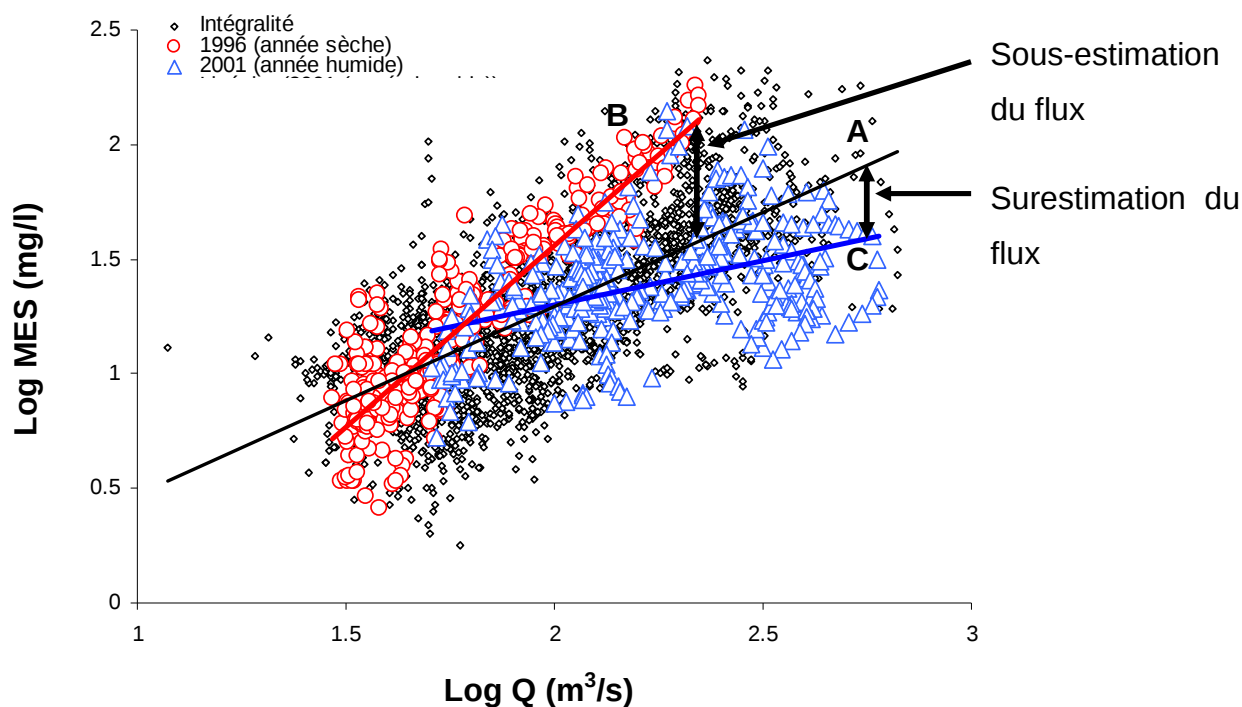


Figure 4-4 : Représentation des régressions de la relation C-Q pour les MES à un intervalle d'échantillonnage mensuel pour deux années contrastées sur la rivière Oise à Méry : a) intégralité, b) année sèche, c) année humide

A l'inverse pour la station Redwood (Figure 4-3b), les flux sont systématiquement sous-estimés de -70% à -40% selon les années. La dispersion des erreurs par année est plus grande, l'estimation annuelle est donc moins précise que pour une rivière peu variable et elle est toujours fortement biaisée quelques soient les années. La variabilité des flux d'eau et de matière étant très élevée pour cette rivière, l'influence d'une année sèche ou humide est bien moindre

4.1.3 Incertitudes interannuelles sur les flux annuels de Nutriments

Le tableau 4-2 présente les caractéristiques des erreurs par stations. On peut remarquer pour le dissous, une très grande dispersion des biais : de -90% pour le phosphore dissous sur la rivière Grand à Painesville à +122% pour l'estimation des nitrates sur la rivière Sandusky à Frémont. Ceci s'explique notamment par le type de relation C-Q (définie au chapitre 1.3) très différent suivant les stations et les nutriments.

Tableau 4-2: Incertitudes interannuelles sur les flux de nutriments générées par la méthode IRC à un intervalle d'échantillonnage mensuel

Site	Param	Min	Max	e10	e90	e50	Imprécision	M _{2%}	W _{2%}	b _{50sup}	Typologie	r ²	σ ²
Oise à Mery, France	NH4	-38	28	-34	24	-1	58	7	8	-0.37	d-D	0.06	0.06
Seine à Choisy, France	NH4	-52	48	-46	28	-6	74	14	7	-0.04	d-S	0.00	0.04
Marne à Neuilly, France	NH4	-39	12	-32	5	-7	37	24	8	-0.31	d-D	0.18	0.04
Oise à Mery, France	NO3	-8	9	-5	5	1	10	6	8	-0.16	c-D	0.02	0.00
Seine à Choisy, France	NO3	-10	15	-8	9	0	18	7	7	-0.03	c-S	0.23	0.01
Marne à Neuilly, France	NO3	-21	17	-18	9	-2	27	8	8	0.06	c-S	0.19	0.01
Cuyahoga à Independence, OH	NO3	-22	21	-15	8	-6	24	8	12	-0.42	d-D	0.65	0.02
Muskingum à McConnelsville, OH	NO3	-23	26	-14	14	1	28	11	9	0.16	c-S	0.24	0.06
Scioto à Chillicothe	NO3	-24	17	-17	10	-2	27	14	12	0.06	s-S	0.18	0.02
Great Miami below Miamisburg	NO3	-32	27	-24	15	-6	39	17	14	0.06	s-S	0.14	0.02
Maumee à Waterville, OH	NO3	-29	441	-10	194	85	204	17	16	0.08	c-S	0.45	0.27
Raisan à Monroe, MI	NO3	-35	256	-11	83	26	94	18	14	0.32	c-S	0.58	0.08
Sandusky nr Fremont, OH	NO3	-1	378	16	254	122	238	21	19	0.03	c-S	0.47	0.25
Scioto à Chillicothe	PO4	-43	18	-32	5	-10	37	13	12	-0.02	d-S	0.10	0.05
Great Miami below Miamisburg	PO4	-41	10	-31	0	-13	31	18	14	0.02	d-S	0.35	0.03
Maumee à Waterville, OH	PO4	-51	242	-30	35	-8	65	22	16	0.17	c-C	0.17	0.27
Raisan à Monroe, MI	PO4	-68	82	-60	-5	-34	54	30	14	0.51	s-C	0.02	0.22
Sandusky nr Fremont, OH	PO4	-64	263	-40	94	7	134	31	19	0.24	c-C	0.35	0.34
Muskingum à McConnelsville, OH	PO4	-69	71	-56	26	-14	82	54	9	-0.16	d-D	0.12	0.31
Grand à Painesville, OH	PO4	-97	-22	-95	-72	-90	24	76	17	0.01	d-S	0.10	0.22
Scioto à Chillicothe	Ptot	-32	11	-26	-1	-13	24	17	12	0.24	d-C	0.01	0.02
Muskingum à McConnelsville, OH	Ptot	-35	14	-27	2	-17	29	20	9	0.53	s-C	0.24	0.02
Great Miami below Miamisburg	Ptot	-49	6	-38	-13	-26	26	24	14	0.37	d-C	0.07	0.03
Raisan à Monroe, MI	Ptot	-57	1	-45	-13	-32	32	30	14	0.67	d-C	0.07	0.07
Maumee à Waterville, OH	Ptot	-53	17	-37	-4	-19	34	31	16	0.49	s-C	0.42	0.03
Sandusky nr Fremont, OH	Ptot	-47	36	-35	9	-17	44	33	19	0.52	c-C	0.49	0.07
Grand à Painesville, OH	Ptot	-58	14	-47	1	-21	47	36	17	0.50	d-C	0.08	0.07
Muskingum à McConnelsville, OH	TKN	-28	5	-22	-3	-12	19	17	9	0.38	s-C	0.02	0.02
Scioto à Chillicothe	TKN	-30	11	-21	-1	-11	20	18	12	0.31	s-C	0.13	0.02
Raisan à Monroe, MI	TKN	-41	19	-31	4	-14	35	22	14	0.33	d-C	0.09	0.03
Great Miami below Miamisburg	TKN	-46	7	-34	-6	-21	28	22	14	0.42	d-C	0.02	0.04
Cuyahoga à Independence, OH	TKN	-38	32	-30	12	-15	42	22	12	0.23	c-C	0.06	0.03
Maumee à Waterville, OH	TKN	-44	5	-28	-5	-14	23	26	16	0.31	s-C	0.11	0.02
Sandusky nr Fremont, OH	TKN	-40	14	-30	1	-16	31	29	19	0.36	c-C	0.36	0.03

Les relations C-Q pour les nutriments sont rarement linéaires, ce qui explique les r^2 très faibles. Les stations où les nitrates sont surestimés sont de type concentré-stable, c-S (voir figure 1- 13), c'est-à-dire que la régression issue de la simulation du suivi discret va surestimer les concentrations sur les forts débits et donc les flux. Inversement pour la station Grand à Painesville où le type est dilué-stable, d-S, les concentrations et donc les flux sont sous-estimés.

Les r^2 sur les simulations sont généralement faibles pour le dissous ($r^2 < 0.3$) et ne sont pas corrélés aux incertitudes.

Pour les nutriments totaux, le flux est sous-estimé quelques soient les stations et leurs caractéristiques. Une analyse des distributions des erreurs annuelles pour le phosphore dissous et le phosphore total a donc été réalisée pour deux stations contrastées : la rivière Scioto à Chillicothe ($M_{2\%}=13\%$ et 17%) et la rivière Grand à Painesville ($M_{2\%}= 76\%$ et 36%).

4.1.4 Erreurs annuelles sur les flux annuels de nutriments pour deux rivières contrastées

Sur la figure 4-5, quelle que soit la variabilité du flux de matière à la station, les erreurs peuvent être très hétérogènes selon les années. La différence se fait essentiellement sur l'échelle des erreurs. En effet pour la station Scioto, où la variabilité du flux de matière est faible, les erreurs annuelles sur

l'estimation du flux annuel varie entre -35% et 15% selon les années alors que pour la rivière Grand, les erreurs varient de -60% à +40%.

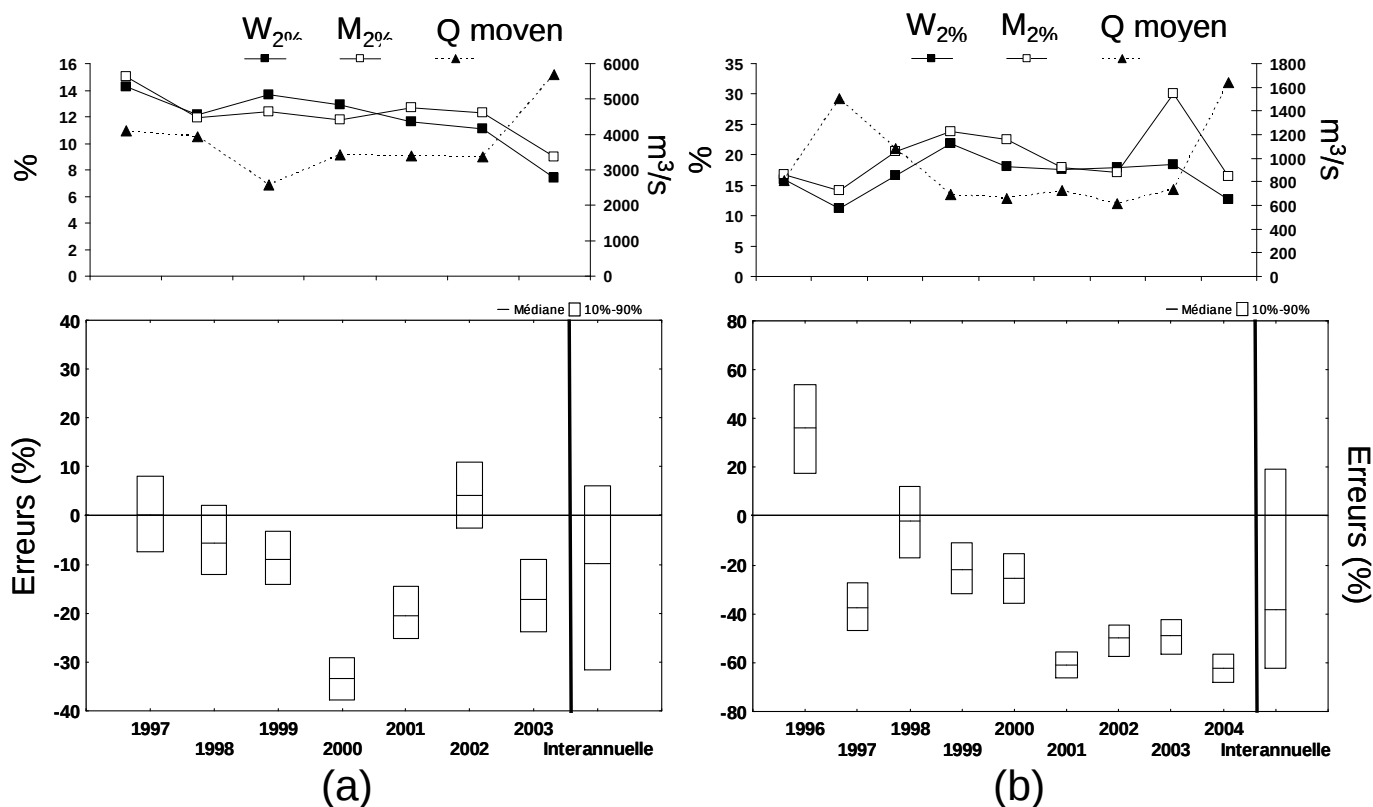
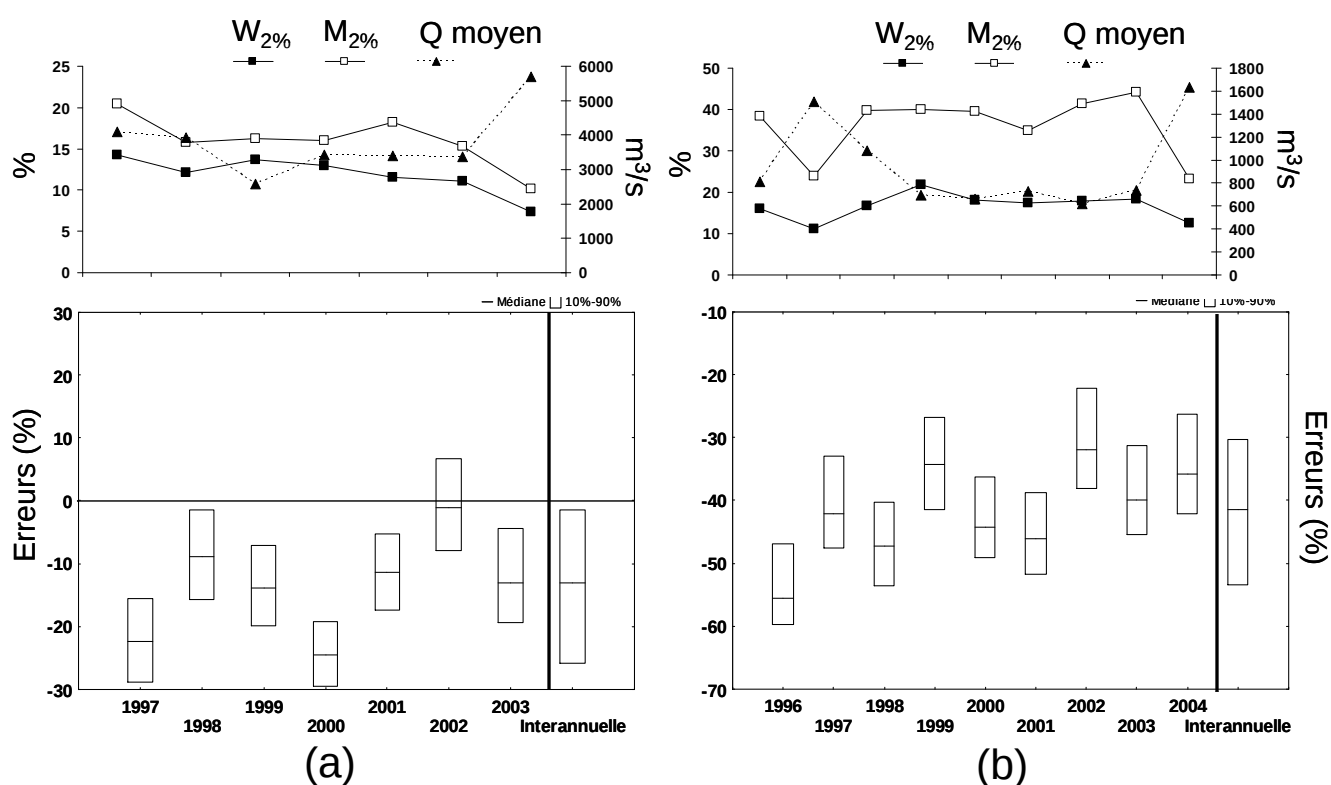


Figure 4-5 : Distribution des erreurs annuelles sur l'estimation du flux annuel de phosphore dissous par la méthode IRC à un intervalle d'échantillonnage mensuel pour deux stations aux caractéristiques contrastées : a) Scioto à Chilicothe, OH (échelle de -50% à 30%) ; b) Grand à Painesville, OH (échelle de -80% à 80%).

Pour le phosphore total (Figure 4-6), les flux sont sous-estimés quelles que soient les caractéristiques des stations. La composante particulaire du phosphore est associée aux MES qui sont également sous-estimées. La sous-estimation annuelle est plus forte pour les rivières à forte variabilité.



4.1.5 Incertitudes interannuelles sur les flux annuels de sels dissous totaux

L'estimation du flux annuel de SDT génère par la méthode IRC des erreurs interannuelles faibles ou nulles. Seule la station Canadian à Amarillo génère une sous-estimation de -97% (Tableau 4-3). Cette sous-estimation peut être due à la variabilité hydrologique et géochimique importante observée à cette station ($M_{2\%}=19\%$; $W_{2\%}=35\%$ et $b_{50\text{sup}}=-0.41$) ainsi qu'à la typologie c-D des relations C-Q. En effet, sur ce type de relation en chevron, une régression sur l'intégralité du suivi discret n'est pas adaptée et génère des erreurs importantes.

Tableau 4-3: Incertitudes interannuelles sur les flux de SDT générées par la méthode IRC à un intervalle d'échantillonnage mensuel.

Site	Min	Max	e10	e90	e50	Imprécision	M _{2%}	W _{2%}	b _{50sup}	Typologie	r ²	σ ²
Ocmulgee à Ocmulgee, GA	-13	8	-8	3	0	11	3	3	-0.69	d-D	0.81	0.004
Colorado à Lee Ferry, AZ	-15	9	-11	6	2	17	4	4	-0.07	d-D	0.13	0.002
Missouri à Garrison, ND	-12	10	-9	9	3	18	4	3	0.03	s-S	0.01	0.002
Columbia nr Quincy, OR	-7	8	-6	6	-1	11	4	4	-0.21	s-D	0.26	0.003
Pecos à Pecos, TX	-17	37	-7	19	1	27	5	10	-0.41	s-D	0.11	0.009
Missouri à Nebraska City, NE	-97	15	-52	8	-2	60	5	7	-0.24	d-D	0.13	0.003
Gunnison nr Gd Junction, CO	-10	8	-8	6	-1	14	6	10	-0.52	s-D	0.69	0.007
Colorado nr Cisco, UT	-12	13	-9	9	1	18	6	12	-0.53	d-D	0.87	0.003
Snake à Snake, ID	-97	4	-96	1	-2	98	6	7	-0.14	d-D	0.74	0.002
Oise à Mery, France	-10	10	-7	8	3	15	7	7	-0.19	s-D	0.29	0.002
Green à Green, UT	-9	20	-7	13	0	20	7	11	-0.40	d-D	0.56	0.006
Marne à Neuilly, France	-4	4	-3	3	0	5	7	8	-0.05	d-D	0.03	0.001
Delaware à Trenton, NJ	-10	7	-4	4	-1	8	7	11	-0.30	d-D	0.77	0.002
Clackamas à Estacada, OR	-95	4	-6	1	-2	7	8	10	-0.18	d-D	0.84	0.002
N Santiam à Mehama, OR	-8	7	-6	4	-1	10	8	9	-0.20	d-D	0.58	0.002
Peace à Zolfo Springs, FL	-10	10	-7	6	-1	13	9	14	-0.35	d-D	0.81	0.003
Arkansas nr Avondale, CO	-18	10	-7	6	-2	13	9	11	-0.26	d-D	0.75	0.004
Arkansas à Granite, CO	-12	18	-10	6	2	16	9	12	-0.21	d-D	0.67	0.005
Dolores nr Cisco, UT	-30	13	-22	8	1	30	9	22	-0.64	d-D	0.84	0.023
Sun nr Vaughn, MT	-9	12	-5	6	-3	12	10	15	-0.30	d-D	0.70	0.004
Duchesne à Duchesne, UT	-14	19	-9	12	-3	21	10	18	-0.41	d-D	0.72	0.011
San Joaquin à San Joaquin, CA	-97	21	-97	-2	-11	94	10	20	-0.52	d-D	0.74	0.016
Arkansas à Ralston, OK	-18	34	-15	19	-1	34	10	24	-0.41	c-D	0.41	0.021
NF Ninnescan, KS	-7	21	-5	15	6	20	10	21	-0.34	c-D	0.19	0.005
San Juan nr Bluff, UT	-19	13	-16	3	-5	19	11	8	-0.24	d-D	0.63	0.009
Brandywine à Chadds Ford, PA	-22	21	-16	13	1	29	11	15	-0.19	d-D	0.40	0.004
Seine à Choisy, France	-5	6	-3	4	1	7	11	16	-0.21	c-D	0.00	0.001
Potomac nr. Wash, DC, MA	-97	19	-9	11	1	20	11	16	-0.21	d-D	0.60	0.005
North Canadian à Britton, OK	-19	68	-11	55	0	66	12	18	0.03	c-D	0.01	0.022
North Canadian nr Yukon, OK	-25	48	-15	27	2	41	13	19	-0.10	s-D	0.01	0.017
Jackson à Falling Spring, VA	-24	15	-16	8	-4	23	14	18	-0.16	d-D	0.31	0.002
S F Shenandoah à Front Royal, VA	-21	9	-12	5	-2	17	14	17	-0.17	d-D	0.50	0.006
Virgin à Littlefield, AZ	-12	15	-9	6	-6	16	14	20	-0.39	d-D	0.80	0.004
Arkansas à Las Animas, CO	-98	29	-16	26	-5	42	16	25	-0.33	d-D	0.76	0.008
Wichita nr Charlie, TX	-20	20	-15	12	1	27	16	21	-0.31	d-D	0.35	0.016
Jacksongath	-12	7	-8	3	-2	11	17	18	-0.04	d-S	0.71	0.004
North wichita à Truscott, TX	-98	37	-52	15	-2	68	17	48	-0.48	d-D	0.56	0.018
North wichita à paducah, TX	-37	43	-17	9	-4	26	18	48	-0.45	d-D	0.54	0.010
Wichita à Wichita Falls, TX	-28	33	-17	19	0	36	18	28	-0.37	d-D	0.49	0.017
Rappahannock à Remington, VA	-23	14	-15	9	-1	24	18	20	-0.04	d-D	0.18	0.005
Canadian à amarillo, TX	-98	45	-98	-94	-97	4	19	35	-0.41	c-D	0.15	0.067
Medina à San Antonio, TX	-12	16	-5	10	1	14	19	32	-0.24	d-D	0.74	0.002
Bird C nr Catoosa, OK	-16	15	-11	7	-1	18	19	24	-0.12	d-D	0.32	0.007
Sheyenne à Lisbon, ND	-20	16	-16	10	-4	26	22	27	-0.12	d-D	0.49	0.005
Meherrin à Emporia, VA	-40	122	-26	59	-11	86	23	22	-0.15	s-S	0.03	0.029
Knife à Hazen, ND	-11	44	-6	21	7	27	24	48	-0.25	d-D	0.52	0.010
Redwood nr Burkburnett, TX	-30	32	-12	16	-3	28	27	37	-0.30	d-D	0.43	0.019

L'influence du r^2 n'explique pas les valeurs d'incertitudes. Quel que soit le r^2 , les biais sont généralement faibles ou nuls. Les imprécisions sont généralement élevées pour les variances les plus fortes.

4.1.6 Erreurs annuelles sur les flux annuels de SDT pour deux rivières contrastées

L'analyse des erreurs annuelles pour deux stations contrastées (Figure 4-7), la rivière Gunnison à grand junction, CO ($M_{2\%} = 6\%$) et la rivière Redwood à Burkburnett, TX ($M_{2\%} = 27\%$), montre une dispersion importante des erreurs annuelles selon les années. Cette dispersion reste néanmoins toute relative avec des erreurs variant de plus ou moins 10% selon les années pour la rivière Gunnison. Il n'apparaît ici pas de lien significatif entre les années sèches et humides sur les erreurs pour ce matériau. La même conclusion est valable pour la rivière Redwood avec cependant une gamme d'erreur plus importante allant de -20% à 25%, due à une variabilité du flux de matière plus grande.

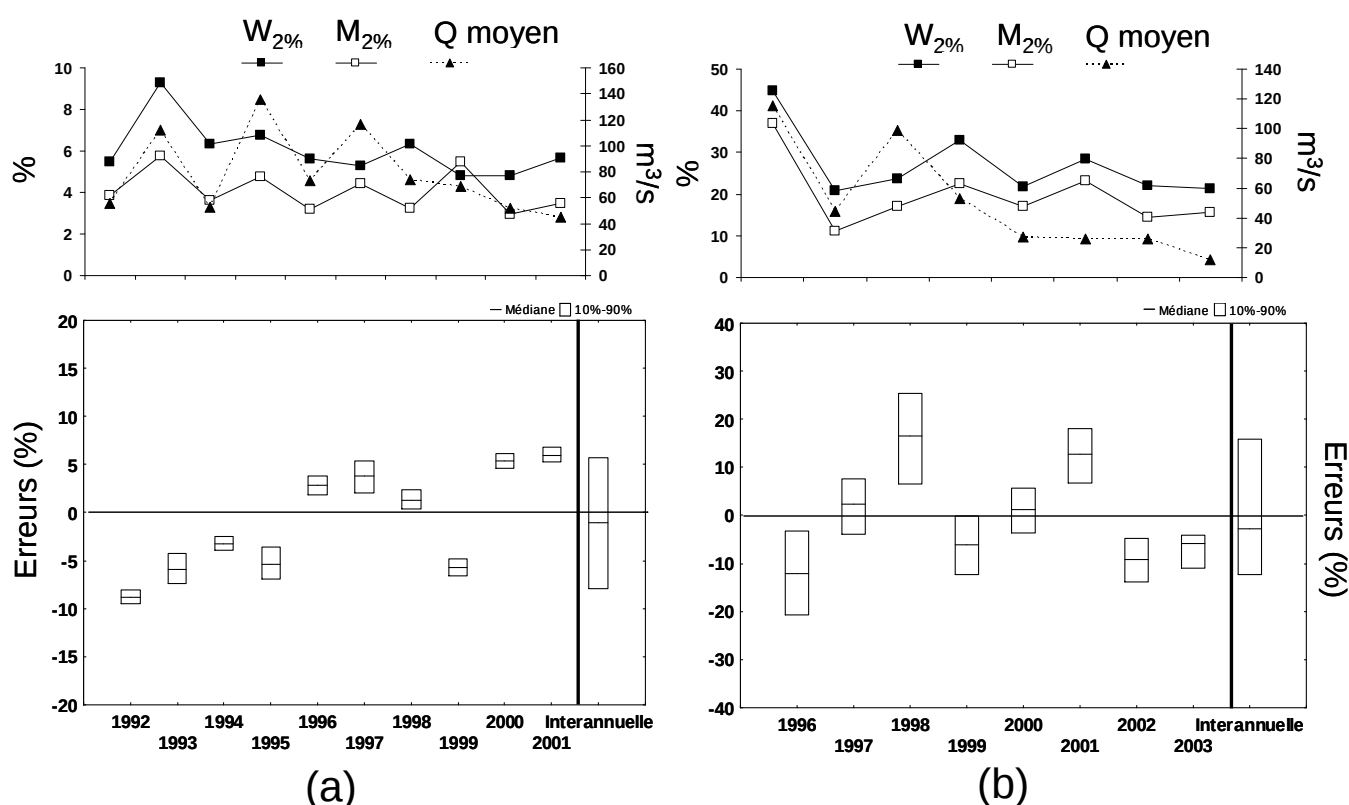


Figure 4-7: Distribution des erreurs annuelles sur l'estimation du flux annuel de SDT par la méthode IRC à un intervalle d'échantillonnage mensuel pour deux stations aux caractéristiques contrastées : a) Gunisson à Grand junction, CO (échelle de -12% à 10%), b) Redwood à Burkburnett, TX (échelle de -30% à 30%).

L'ensemble des résultats est en accord avec ceux relevés dans la littérature. **Une bonne corrélation, entre les concentrations et les débits, est souvent observée pour les MES et le Ptot et plus rarement pour les éléments chimiques dissous comme les nitrates** (Robertson et Roerish, 1999 ; Vieux et Moreda, 2003). Dans le cas des nitrates, cette relation dépend essentiellement du type d'occupation du sol (Naden et Cooper, 1999). Pour le phosphore, même pour un bassin versant à dominante agricole une corrélation significative avec l'occupation du sol n'est pas toujours observable, à cause de divers événements tels que la fertilisation des sols ou les importants effets de dilutions (Mukhopadhyay et Smith, 2000). Walling et Webb (1981, 1988) ont mis en évidence une sous-estimation du flux de MES par ces méthodes de régression de l'ordre de 23 à 83%. Dolan et al. (1981) ainsi que Preston et al. (1989) estiment le biais moyen pour la charge en phosphore inférieure à 10%, mais avec 24 prélèvements par an soit un échantillonnage bimensuel. Il est à noter que la qualité de l'estimation par les méthodes de régression dépend aussi de la gamme de données de débits utilisée pour la calculer. Si l'équation de régression est ajustée uniquement sur des valeurs de bas débits, elle ne peut être utilisée pour générer des pics de concentrations (Quilbé et al., 2006).

La méthode IRC apparaît comme performante pour évaluer les flux de nutriments et MES pour les rivières dont la variabilité hydrologique est peu élevée ainsi que les flux de SDT. La méthode IRC génère des incertitudes élevées en fonction du matériau, de la variabilité hydrologique et hydro-chimique mais également en fonction de la typologie C-Q. Les relations C-Q ne sont pas linéaires en fonction des stations et des matériaux, la segmentation tente donc de résoudre ce problème en ajustant une régression linéaire pour les valeurs en-dessous et au-dessus du débit médian.

4.2 Apport de la segmentation au débit médian (méthode SRC₅₀)

La figure 4-8 quantifie l'impact de la segmentation au débit médian sur les biais et les imprécisions lors de l'estimation du flux annuel : (a) des MES ; (b) des Nutriments ; (c) de SDT pour une fréquence d'échantillonnage mensuel. Si la valeur est positive, alors la segmentation améliore la qualité de l'estimation et inversement si la valeur est négative, elle dégrade la qualité de l'estimation. On peut ainsi remarquer qu'en terme de biais sur l'estimation du flux de MES, la segmentation apporte une amélioration de performance, c'est-à-dire une réduction des biais, de 0% à 10% pour une trentaine de stations et de 50% à 100% pour environ 25 stations. La segmentation a donc un impact bénéfique et non négligeable sur le biais pour la grande majorité des stations MES. Cependant, ce bénéfice est à relativiser car elle génère une augmentation des imprécisions sur l'estimation du flux annuel.

Pour l'estimation du flux de nutriments (Figure 5- 8b), quelle que soit la nature des matériaux (dissous ou total), il y a une réduction du biais et une légère amélioration de la précision par la segmentation pour la majorité des stations.

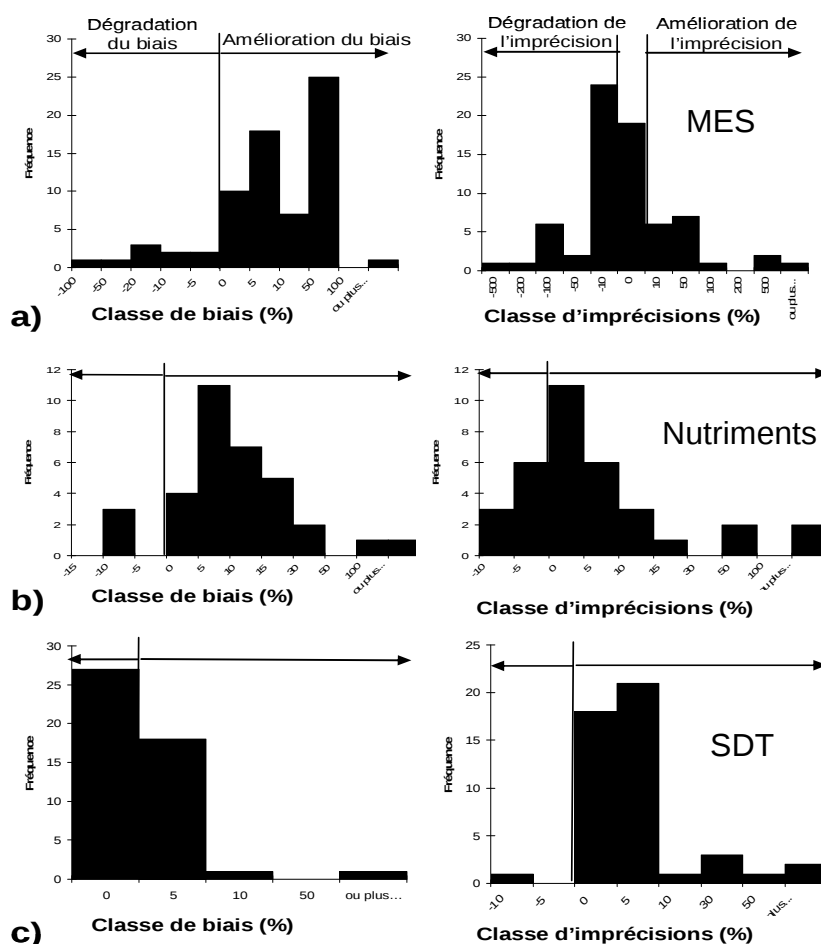


Figure 4-8: Distribution des améliorations et dégradations des biais et des imprécisions apportées par la segmentation (méthode SRC₅₀) sur l'estimation du flux : a) MES ; b) nutriments ; c) SDT ; par rapport à la méthode IRC à un intervalle d'échantillonnage mensuel.

Pour l'estimation du flux annuel de SDT, l'apport de la segmentation se vérifie aussi bien pour le biais que pour l'imprécision. La segmentation apporte donc, dans la plupart des cas, une augmentation de la qualité de l'estimation en terme de biais quelque soit le paramètre. Mais sur l'imprécision de l'estimation, l'apport de la segmentation est mitigé pour les MES, limité pour les nutriments et positif pour les SDT (Tableau 4-4). Au-delà du paramètre étudié, cette segmentation est à corrélérer avec les différents types de relation C-Q, ce qui sera discuté au paragraphe 4.2 concernant les indicateurs de variabilité.

Tableau 4-4: Récapitulatif des améliorations ou dégradations sur le biais et l'imprécision par la segmentation au débit médian (SRC₅₀) en fonction des matériaux

	MES	Nutriments	SDT
Biais	++	+	+
Imprécisions	-	+/-	++

A ces deux méthodes, la régression intégrale (IRC) et la régression segmentée (SRC₅₀), a été ajouté le facteur de correction de Ferguson (1986). Ce facteur a été développé notamment pour réduire la sous-estimation, induite notamment par la transformation logarithmique, propre à la méthode IRC sur le flux de MES. Ce facteur n'a été testé que sur les MES pour un nombre limité de stations. Dans ce travail, l'apport du facteur de correction est quantifié pour tous les types de matériaux sur l'ensemble des stations et pour les méthodes de régressions classiques ou segmentées.

4.3 Apport de la correction de Ferguson (méthodes IRC* et SRC₅₀*)

L'apport du facteur de correction (Ferguson, 1986, cf. chapitre 2) a été testé, dans un premier temps, pour la méthode IRC pour les trois types de matériaux (MES, Nutriments et SDT) sur le biais et l'imprécision. Le facteur de correction provoque une diminution du biais de 20% à 40% sur l'estimation du flux de MES (Figure 4- 9). Cependant, s'il entraîne une amélioration notable du biais, il dégrade la précision de l'estimation majoritairement jusqu'à 20% et bien au-delà de 20% pour les stations possédant une variabilité du flux d'eau ou de matière élevée. Les mêmes conclusions se retrouvent sur l'estimation du flux annuel de nutriments, l'apport du facteur se vérifiant en termes de biais dans la plupart des cas, les exceptions étant situées sur les stations à forte variabilité. La précision de l'estimation est quant à elle également dégradée de 0% à 10% généralement. L'estimation du flux annuel de SDT étant déjà peu ou pas biaisée, l'apport du facteur de correction est très limité mais à l'inverse des autres paramètres de qualité de l'eau, il améliore dans la plupart des cas légèrement l'imprécision.

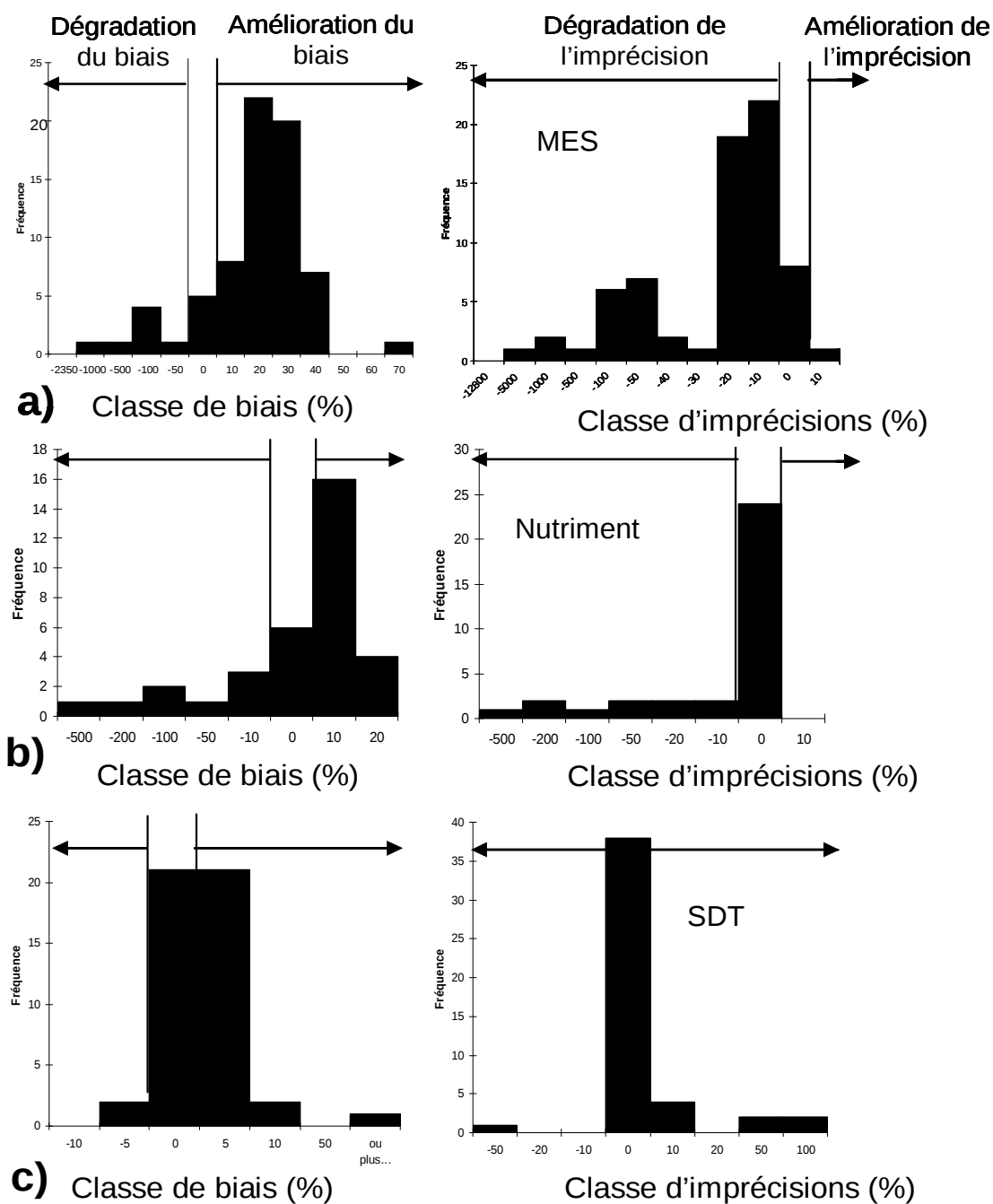


Figure 4-9: Distribution des améliorations ou dégradations des biais et imprécisions apportées par la correction de Ferguson (méthode IRC*) sur l'estimation du flux de à un intervalle d'échantillonnage mensuel par rapport à la méthode IRC : a) MES ; b) Nutriments ; c) SDT.

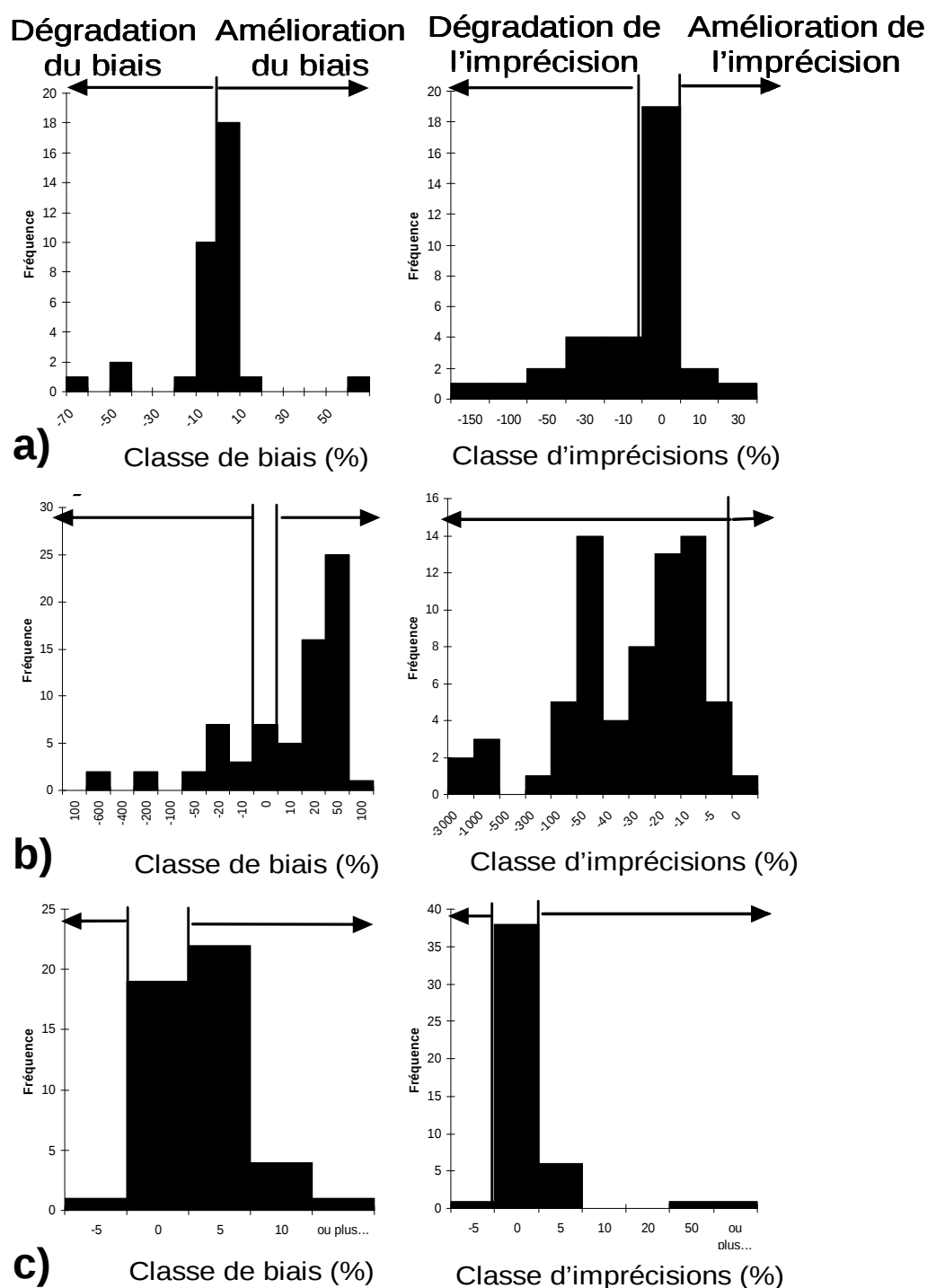


Figure 4-10: Distribution des améliorations ou dégradations des biais et imprécisions apportées par la correction de Ferguson (SRC₅₀*) sur l'estimation du flux à un intervalle d'échantillonnage mensuel par rapport à la méthode SRC₅₀ : a) MES ; b) Nutriments ; c) SDT.

La figure 4-10 présente des résultats similaires à la figure 4-9, pour la méthode SRC₅₀*. Les tendances sur les résultats sont identiques à ceux décrits précédemment pour la méthode IRC. On peut toutefois noter que les améliorations de biais sont généralement inférieures à celles obtenues pour la méthode IRC. L'estimation du flux annuel de MES et de nutriments est également plus

imprécise. L'apport du facteur de correction se ressent surtout pour l'estimation du flux de MES et de nutriments. L'estimation s'en retrouve moins biaisée mais plus imprécise (Tableau 4- 5).

Tableau 4-5: Récapitulatif des améliorations ou dégradations sur le biais et l'imprécision par le facteur de correction de Ferguson (IRC* et SRC₅₀*) en fonction des matériaux

		MES	Nutriments	SDT
IRC*	Biais	++	+	+
	Imprécisions	--	-	+
SRC ₅₀ *	Biais	+/-	+	+
	Imprécisions	--	--	+

Les résultats ont ainsi montré qu'au-delà de la nature des matériaux transportés, d'autres facteurs jouent un rôle sur l'estimation du flux de MES. Les caractéristiques de variabilité du flux de matière, du flux d'eau, des concentrations ou de la typologie C-Q ont également une influence sur l'estimation du flux.

4.4 Relation avec les indicateurs de variabilité

Comme pour la méthode DWC, l'impact de différents indicateurs ($M_{2\%}$, $W_{2\%}$, b_{50sup} et le type de relation C-Q) a été testé sur la méthode de régression intégrale (IRC) et la méthode de régression segmentée avec correction de Ferguson (SRC₅₀*).

4.4.1 Indicateur de durée des flux de matière ($M_{2\%}$)

La figure 4-11 présente les biais et les imprécisions, pour les quatre types de matériaux, générés par la méthode IRC à un intervalle d'échantillonnage mensuel, en fonction de l'indicateur de durée des flux de matière, $M_{2\%}$.

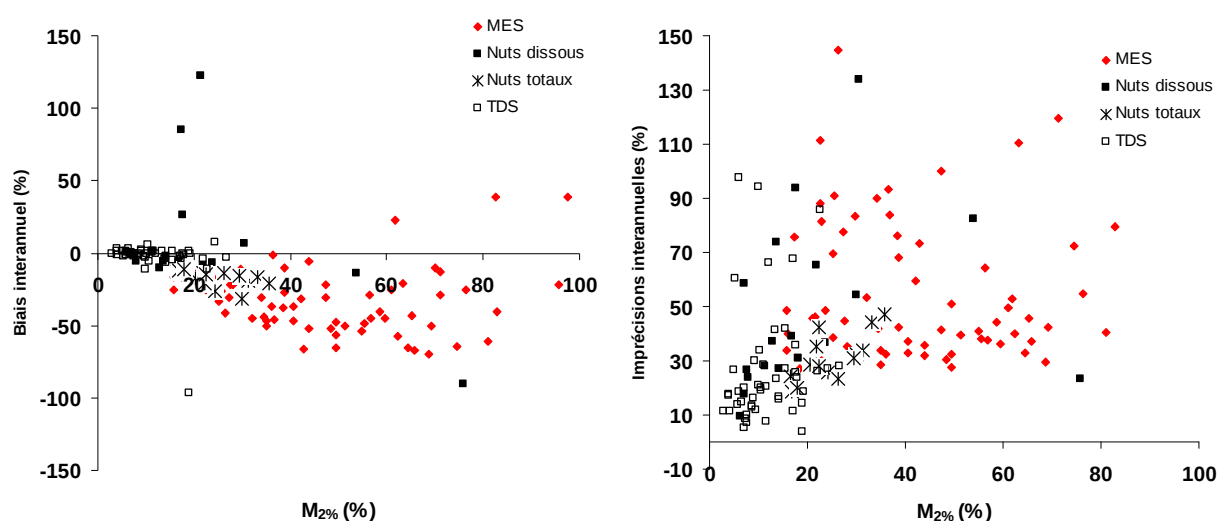


Figure 4-11: Biais et imprécisions générés par la méthode IRC à un intervalle d'échantillonnage mensuel en fonction du $M_{2\%}$

Les biais et les imprécisions augmentent avec le $M_{2\%}$. Les biais sont généralement de plus en plus sous-estimés pour des $M_{2\%}$ croissants. Cette relation est nette pour les biais (à l'exception de trois stations pour les nutriments dissous : Maumee, Raisan et Sandusky pour les nitrates qui sont fortement surestimés à cause du type de la relation c-S couplé à une variabilité hydrologique élevée) et est moins marquée pour les imprécisions car leur dispersion est beaucoup plus importante. On peut également remarquer une différence d'estimation entre les matériaux avec par erreurs croissantes :

$$\text{SDT} > \text{Nutriments dissous} > \text{Nutriments totaux} > \text{MES}$$

L'indicateur $M_{2\%}$ semble pertinent pour décrire les incertitudes générées par la méthode IRC. Le test a ensuite été effectué sur la méthode SRC₅₀* afin de déterminer si la segmentation et le facteur de correction modifie cette tendance. La figure 4-12 présente les résultats obtenus avec la méthode SRC₅₀*, le principe étant le même que pour la méthode IRC (figure 4-11)

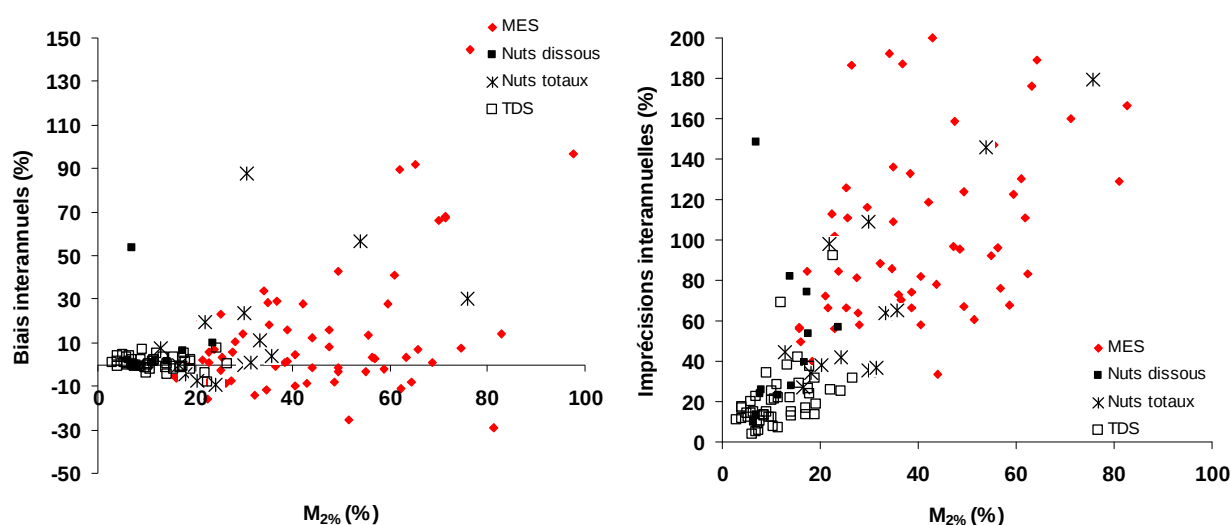


Figure 4-12: Biais et imprécisions générés par la méthode SRC₅₀* à un intervalle d'échantillonnage mensuel en fonction de la valeur de $M_{2\%}$

Avec la méthode SRC₅₀*, l'ordre des types de matériaux concernant les incertitudes reste le même, les SDT sont les mieux estimés et les MES sont les moins bien estimés. Les biais ont tendance également à augmenter avec le $M_{2\%}$. Cette tendance est moins évidente que pour la méthode IRC. L'apport du facteur de correction et de la segmentation tend à surestimer les biais. La relation entre les imprécisions et le $M_{2\%}$ est linéaire avec une augmentation des imprécisions pour des $M_{2\%}$ croissants.

L'indicateur de durée des flux de matière $M_{2\%}$ semble moins corrélé avec les biais générés par la méthode SRC₅₀* que par la méthode IRC, grâce à la segmentation et au facteur de correction. La relation linéaire reliant les imprécisions au $M_{2\%}$ est également plus évidente pour SRC₅₀* que pour IRC.

Cet indicateur apparaît alors comme un élément important dans la compréhension des incertitudes générées par les méthodes de régression (IRC et SRC₅₀*), mais présente l'inconvénient de ne pas être disponible à partir d'un suivi discret. L'indicateur de durée du flux d'eau, $W_{2\%}$, et l'indicateur de la pente log C-log Q pour les valeurs supérieures au débit médian, $b_{50\text{sup}}$ ont donc été testés pour les

deux méthodes (IRC et SRC₅₀*). Ces indicateurs sont disponibles à partir d'un suivi discret des concentrations (b_{50sup}) et des débits en continus ($W_{2\%}$).

4.4.2 Indicateur de durée des flux d'eau ($W_{2\%}$)

La figure 4-13 présente les biais et les imprécisions générés par la méthode de régression intégrale (IRC) à un intervalle d'échantillonnage mensuel pour les quatre types de matériaux (SDT, nutriments dissous et totaux, MES).

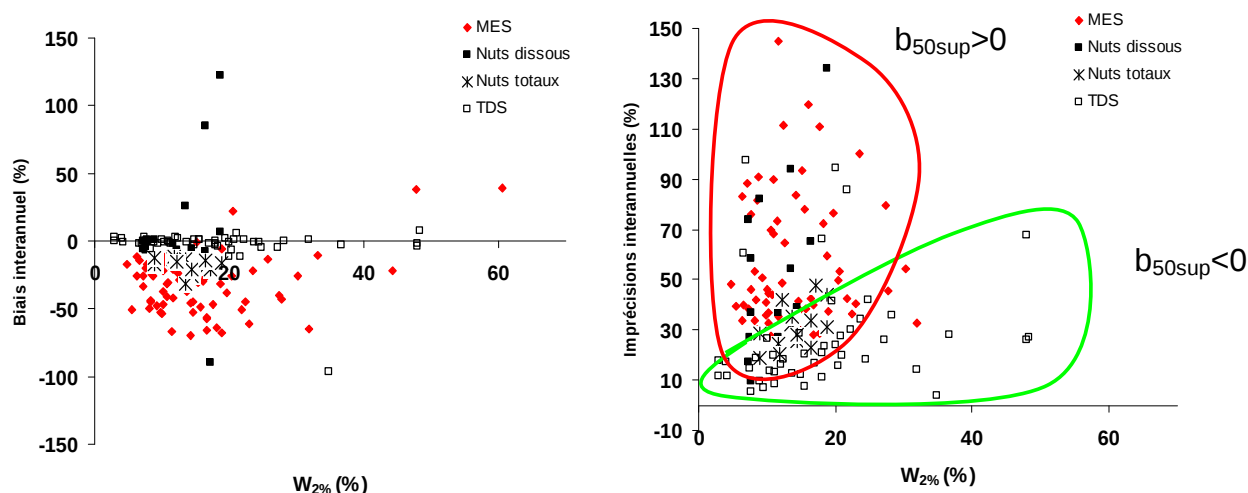


Figure 4-13: Biais et imprécisions générés par la méthode IRC à un intervalle d'échantillonnage mensuel en fonction du $W_{2\%}$

Quelles que soient les valeurs de $W_{2\%}$, les flux annuels de SDT et nutriments dissous (généralement $b_{50sup} < 0$) non biaisés et l'imprécision augmente avec le $W_{2\%}$. Les flux annuels de matériaux particuliers (nutriments totaux et MES : $b_{50sup} > 0$) sont fortement sous-estimés et imprécis. L'indicateur de durée des flux d'eau, $W_{2\%}$, n'apparaît donc pas comme le facteur explicatif des incertitudes générées par la méthode IRC. Le même test a été effectué pour la méthode SRC₅₀*.

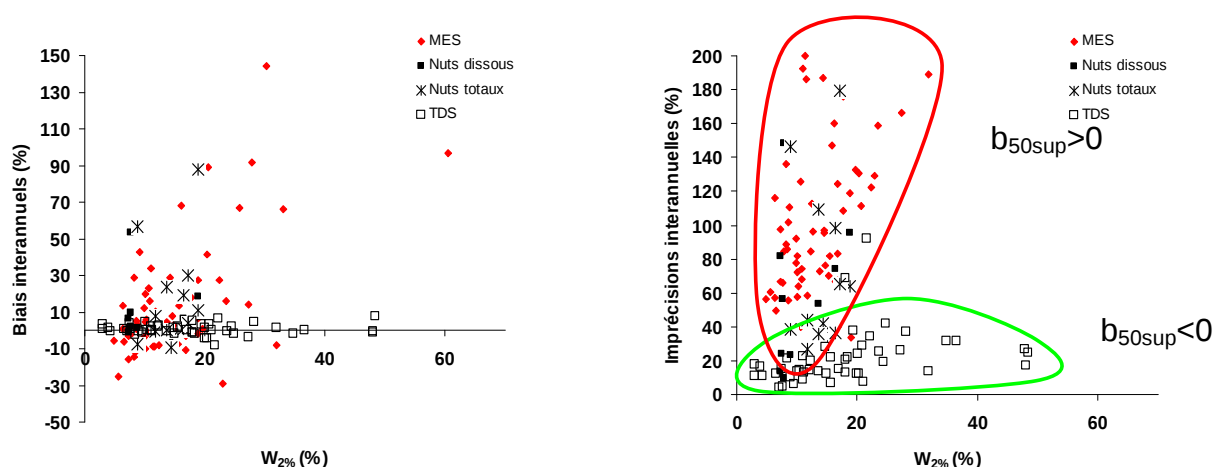


Figure 4-14: Biais et imprécisions générés par la méthode SRC₅₀* à un intervalle d'échantillonnage mensuel en fonction du $W_{2\%}$

La figure 4-14 représente les biais et les imprécisions produits par la méthode SRC₅₀* à un intervalle d'échantillonnage mensuel pour les quatre types de matériaux. Les conclusions sont ici les mêmes que pour la figure 4-13 pour les biais sur l'estimation du flux annuel de SDT et nutriments dissous. Les flux de MES et nutriments totaux ont tendance à être surestimés mais aucune relation significative n'apparaît entre les biais et le $W_{2\%}$. Il en est de même pour les imprécisions qui sont élevées pour les MES et les nutriments totaux et qui sont faibles pour les SDT et les nutriments dissous. Cependant aucun de ces constituants n'est corrélé de manière significative avec le $W_{2\%}$. Quelles que soient les méthodes utilisées (IRC et SRC₅₀*), l'indicateur de durée $W_{2\%}$ n'apparaît pas comme l'indicateur le plus pertinent dans la compréhension des incertitudes.

L'indicateur $M_{2\%}$ est quant à lui approprié et il peut être exprimé en fonction de $W_{2\%}$ et b_{50sup} (Moatar *et al.*, 2010). Il est donc important de tester ce dernier pour déterminer son influence sur les incertitudes produites par les méthodes IRC et SRC₅₀*.

4.4.3 Indicateur de variabilité hydrochimique (b_{50sup})

La figure 4-15 représente les biais et les imprécisions générés par la méthode IRC à un intervalle d'échantillonnage mensuel pour les quatre types de matériaux en fonction du b_{50sup} . Pour des valeurs de b_{50sup} négatives ou nulles, ce qui correspond au SDT et à beaucoup de nutriments dissous, les estimations sont non biaisées et généralement précises. Plus le b_{50sup} devient positif et augmente, ce qui correspond aux nutriments totaux et MES, plus les biais sont sous-estimés et plus les imprécisions sont fortes. La dispersion des imprécisions est même très forte pour les MES. L'indicateur hydrochimique b_{50sup} semble donc pertinent pour la compréhension de ces incertitudes, en effet, plus le b_{50sup} est positif plus les incertitudes sont élevées.

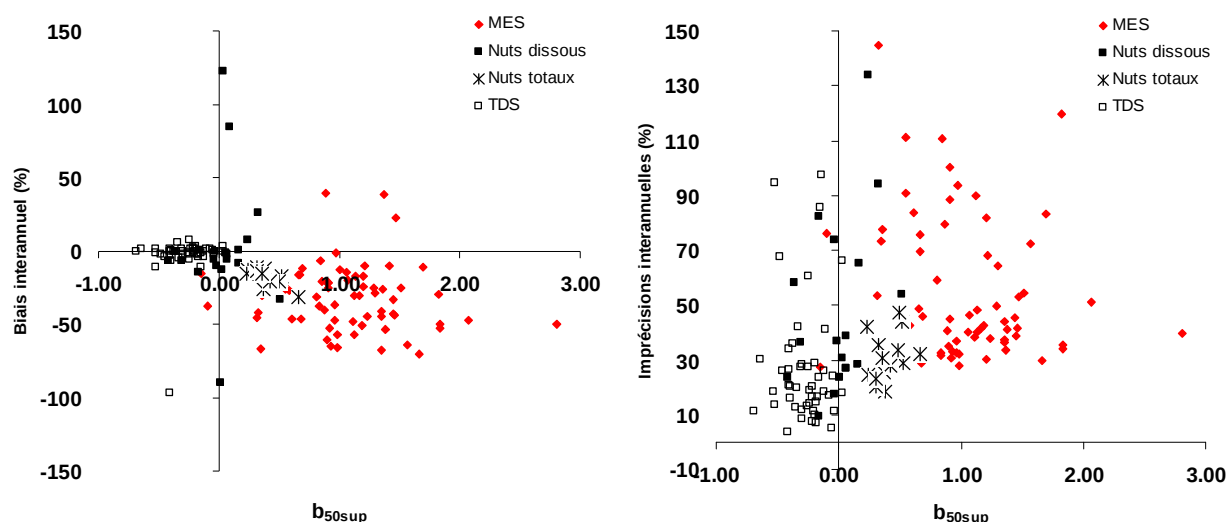


Figure 4-15: Biais et imprécisions interannuelles sur l'estimation du flux annuel de MES, SDT, nutriments dissous et totaux par la méthode IRC en fonction du b_{50sup} à un intervalle d'échantillonnage mensuel pour l'ensemble des stations.

De la même manière que pour les indicateurs précédents ($M_{2\%}$ et $W_{2\%}$), l'indicateur b_{50sup} a été testé avec la méthode SRC₅₀*. Les résultats sont présentés sur la figure 4-15 pour les biais et les imprécisions à un intervalle d'échantillonnage mensuel pour les quatre types de matériaux.

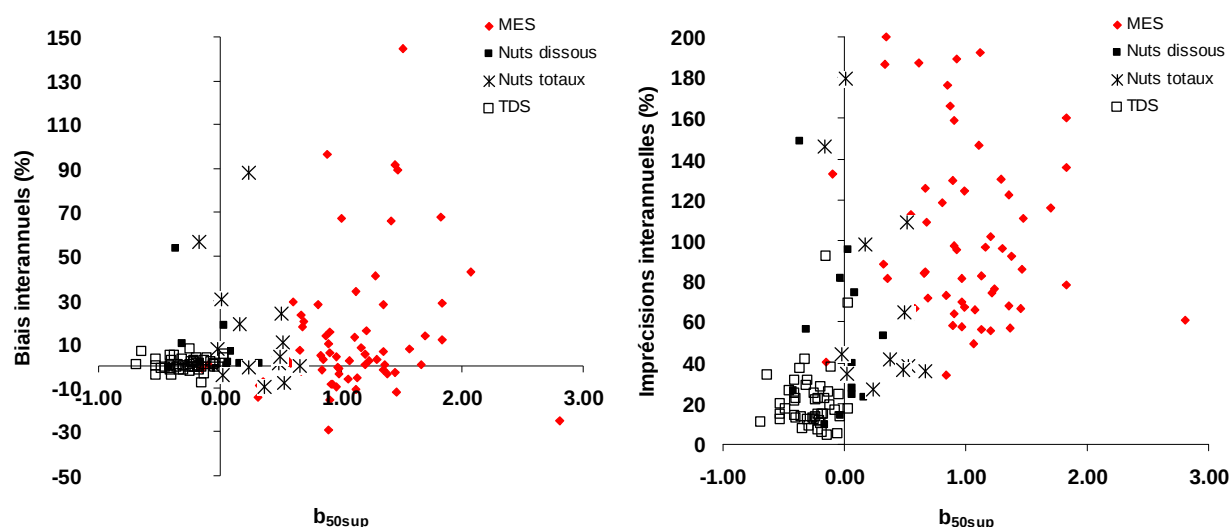


Figure 4-16: Biais et imprécisions interannuelles sur l'estimation du flux annuel de MES, SDT, nutriments dissous et totaux par la méthode SRC₅₀* en fonction du b_{50sup} à un intervalle d'échantillonnage mensuel, pour l'ensemble des stations.

Les tendances observées à la figure 4-16 sont similaires à celles observées avec les $M_{2\%}$. Les biais sont peu influencés par la variabilité du b_{50sup} même si les surestimations les plus fortes se retrouvent pour les b_{50sup} les plus élevés. La relation linéaire entre les imprécisions et le b_{50sup} est plus marquée pour la méthode SRC₅₀* que IRC.

A l'instar du $M_{2\%}$, l'indicateur de variabilité hydrochimique b_{50sup} semble pertinent pour comprendre et appréhender la variabilité des incertitudes générées par les méthodes IRC et SRC₅₀*. Il est donc important de tester maintenant ces incertitudes en fonction de la typologie définie au chapitre 1-3 (Meybeck et Moatar, 2010) afin de déterminer les types de relation C-Q susceptibles d'engendrer les incertitudes les plus importantes.

4.4.4 Influence des types de relations C-Q

Sur les figures 4-17 et 4-18, les distributions des incertitudes, produites à un intervalle d'échantillonnage mensuel par les méthodes IRC et SRC₅₀* sont présentées en fonction des neuf types de relation C-Q existantes. Toutes les stations ont été regroupées indépendamment des types de matériaux. Ce n'est pas la nature chimique du constituant qui nous intéresse, lors de cette étude. En ce qui concerne les biais, plusieurs typologies entraînent des sous-estimations importantes : notamment la typologie en chevron, c-D, d-S et s-C. Seul le type c-S entraîne une surestimation qui s'explique par une régression non adaptée sur les forts débits comme dans le cas de la rivière Paria à Leesferry (cf figure 4-2).

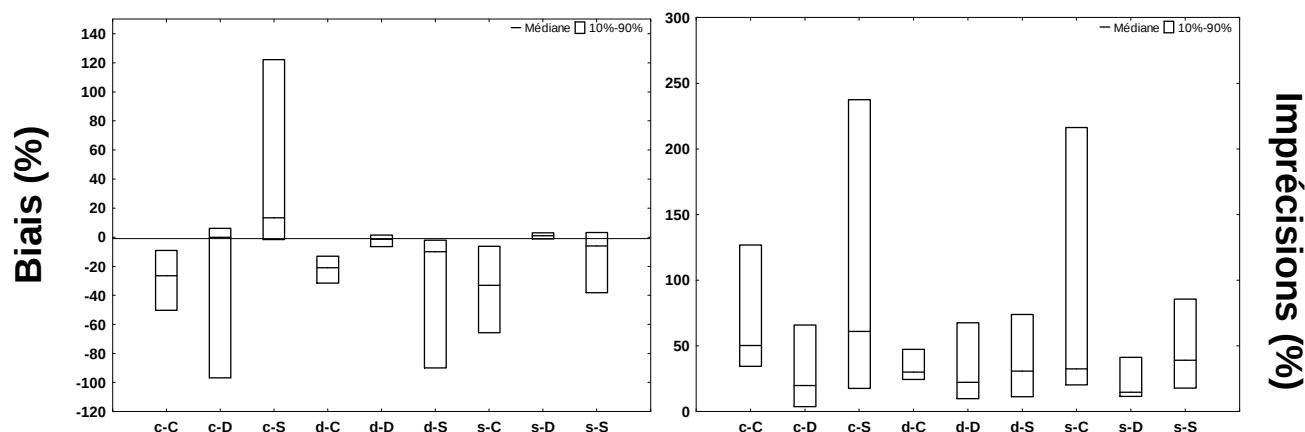


Figure 4-17 : Distribution des biais et des imprécisions de la méthode IRC pour l'ensemble des stations et des types de matériaux en fonction de la typologie C-Q (cf figure 1-10) à un intervalle d'échantillonnage mensuel.

Les types de relations C-Q rendent bien compte de la distribution des biais et des imprécisions. Les imprécisions les plus fortes apparaissent pour les types c-C, c-S et s-C. Ces erreurs générées par le mauvais ajustement à ces types doivent être compensées par la segmentation, ce que l'on observe sur la figure 4-18 avec la méthode SRC₅₀*.

Les types c-C et s-C voient leurs performances nettement dégradées par la segmentation et le facteur de correction. Mais seules les dispersions des biais et des imprécisions sont dégradées, car la médiane est améliorée par rapport à la méthode IRC. Cette augmentation de la dispersion est due à l'influence d'une seule station dans chaque type : la rivière Paria à Leesferry pour le type c-C et la rivière San pedro à Charleston de type s-C. Ces deux stations génèrent des incertitudes très fortes à cause du facteur de correction (variabilité des concentrations élevée et une variance très forte) et non de la segmentation. Pour tous les autres types, les performances sont fortement améliorées ou similaires.

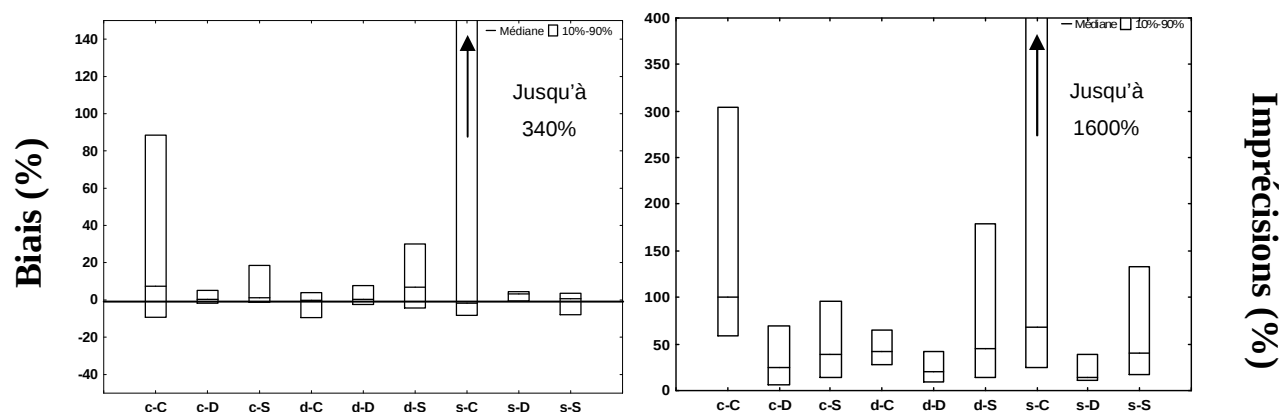


Figure 4-18: Distribution des biais et des imprécisions de la méthode SRC₅₀* pour l'ensemble des stations et des types de matériaux en fonction de la typologie C-Q à un intervalle d'échantillonnage mensuel.

L'impact de la segmentation est donc bénéfique sur les incertitudes quels que soient le type de la relation C-Q. **L'influence de la typologie est donc très importante lors de l'utilisation de la méthode IRC et cette influence est amoindrie par la segmentation** (Tableau 4-6).

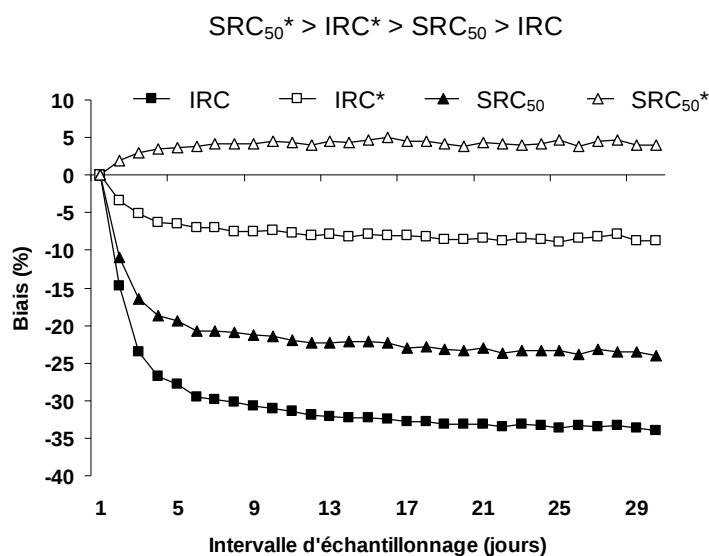
Tableau 4-6: Récapitulatif de l'influence des types de relation C-Q sur les incertitudes générées par les méthodes IRC et SRC₅₀*

		d-D	d-S	d-C	s-S	s-D	s-C	c-S	c-D	c-C
IRC	Biais	++	-	-	+	++	-	--	--	-
	Imprécisions	+	+	+	+	+	--	--	+	-
SRC ₅₀ *	Biais	+++	+	+	++	++	+/-	+	++	+/-
	Imprécisions	+	-	+	-	+	--	+	+	-

Rappelons ici que toutes les incertitudes sont définies pour un intervalle de prélèvements mensuel. Différents intervalles ont donc été testés afin d'évaluer son impact sur les performances de ces méthodes de calculs.

4.5 Influence de l'intervalle d'échantillonnage sur l'estimation des flux par les méthodes de régression (IRC, IRC*, SRC₅₀ et SRC₅₀*)

Des intervalles de 3 à 30 jours ont été testés pour les quatre méthodes de régression uniquement sur les MES qui est le constituant le plus difficile à estimer. La médiane des biais interannuels (représentée sur la figure 4-19) permet d'établir un classement des méthodes de la plus performante à la moins performante:

Figure 4-19: Distribution de la médiane des biais interannuels sur l'estimation du flux annuel de MES pour les quatre méthodes (IRC, IRC*, SRC₅₀, SRC₅₀*) en fonction de l'intervalle d'échantillonnage.

L'influence de l'intervalle d'échantillonnage est importante entre 2 et 7 jours, puis les biais deviennent presque stables à l'inverse de ceux des méthodes DWC et DWC* qui continuent à augmenter linéairement (voir chapitre 3.5). Il faut donc arriver à un intervalle inférieur à 3-5 jours pour limiter le

biais en dessous de 10%. En effet à cet intervalle, le nombre de concentrations à reconstituer par régression devient faible par rapport au nombre de données mesurées. Rappelons que les régressions sont calculées sur environ 120 valeurs (10 ans de données x 12 prélèvements par an), l'ajout de données supplémentaires n'apporte pas ou peu d'informations supplémentaires susceptibles d'améliorer la qualité de la régression.

Comme ce sont les valeurs médianes du biais interannuel de toutes les stations qui sont représentées, sur la figure 4-19, l'influence de l'échantillonnage est moyennée. Une analyse pour deux stations contrastées a donc été réalisée (Figure 4-20) : La rivière Seine à Choisy et la rivière Mad à Arcata (CA).

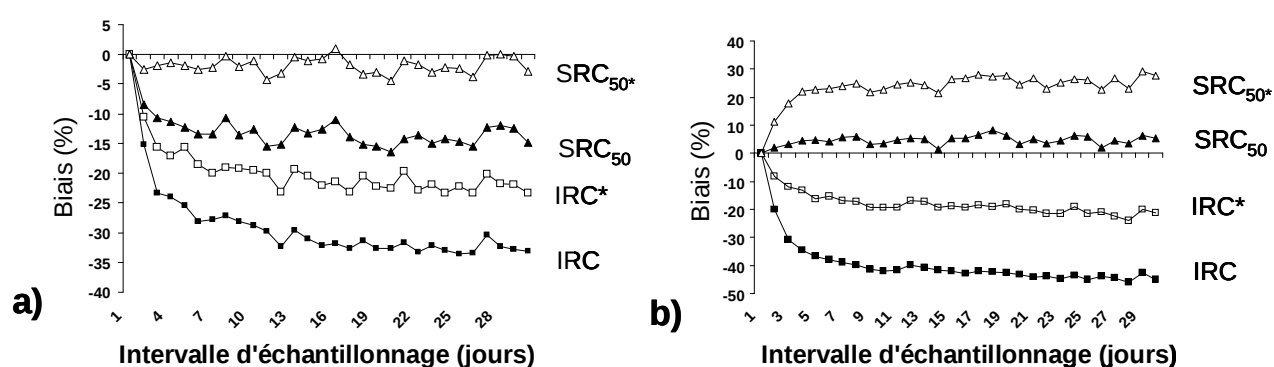


Figure 4-20: Distribution des biais interannuels sur l'estimation du flux annuel de MES pour deux stations contrastées par les méthodes de régression en fonction de l'intervalle d'échantillonnage : a) rivière Seine à Choisy, b) rivière Mad à Arcata (CA)

Plusieurs différences apparaissent entre ces deux stations. Pour la rivière Mad à Arcata (Figure 4-20 b) ayant le $M_{2\%}$ le plus fort, la gamme de variation des biais est de -45% à +30%, alors que pour la Seine à Choisy (Figure 4-20a) elle est toujours négative et varie de -3% à -35% selon les méthodes. Les méthodes recommandables doivent donc tenir compte des caractéristiques des stations.

Que la station soit peu ou fortement variable, l'influence de l'intervalle d'échantillonnage est limitée voir nulle tant que l'on ne descend pas en dessous de 3 à 5 jours d'intervalle d'échantillonnage.

Les analyses effectuées montrent qu'il existe des conditions préférentielles d'utilisation des méthodes de régression. L'usage optimal de ces méthodes est détaillé dans la section suivante.

4.6 Usage optimal des méthodes de régression (IRC, IRC*, SRC₅₀, SRC₅₀*)

Les conditions d'utilisation optimales des méthodes de régression sont définies dans le tableau 4-7. On fait ici abstraction de la nature chimique du polluant pour ne retenir que sa nature statistique. Les conditions d'utilisation sont alors définies en fonction des descripteurs de variabilités hydrologique et géochimique testés précédemment à savoir le $W_{2\%}$ et le b_{50sup} . On peut donc établir une matrice «d'intervalle d'échantillonnage acceptable», notée entre parenthèses (Tableau 4-7) pour limiter les biais ($< \pm 10\%$) et les imprécisions ($< \pm 30\%$) en utilisant les méthodes de régressions.

Tableau 4-7: Condition d'utilisation des méthodes de régression (IRC, IRC*, SRC₅₀, SRC₅₀*) en fonction des indicateurs de variabilité $W_{2\%}$ et b_{50sup} (30, 15, 7, 3 = intervalle d'échantillonnage acceptable en jours).

	$b_{50sup} < -0.2$	$-0.2 < b_{50sup} < 0.2$	$0.2 < b_{50sup} < 0.8$	$0.8 < b_{50sup} < 1.4$	$b_{50sup} > 1.4$
$W_{2\%} < 10$	IRC (30) IRC* (30) SRC ₅₀ (30) SRC ₅₀ * (30)	IRC (30) IRC* (30) SRC ₅₀ (30) SRC ₅₀ * (30)	IRC* (30) SRC ₅₀ * (30)	IRC* (30) SRC ₅₀ * (30)	SRC ₅₀ * (30)
$10 < W_{2\%} < 15$	IRC (30) IRC* (30) SRC ₅₀ (30) SRC ₅₀ * (30)	IRC (30) IRC* (30) SRC ₅₀ (30) SRC ₅₀ * (30)	IRC* (30) SRC ₅₀ * (30)	IRC* (30) SRC ₅₀ * (30)	SRC ₅₀ * (30)
$15 < W_{2\%} < 25$	IRC (30) IRC* (30) SRC ₅₀ (30) SRC ₅₀ * (30)	IRC (30) IRC* (30) SRC ₅₀ (30) SRC ₅₀ * (30)	SRC ₅₀ * (30)	IRC*, SRC ₅₀ , SRC ₅₀ * pour des fréquences de prélèvement de 3 jours	
$W_{2\%} > 25$	IRC (30) IRC* (30) SRC ₅₀ (30) SRC ₅₀ * (30)	Non documenté	Non documenté		

Deux cases du tableau 4-7 sont non documentées car il n'y avait dans la base aucune station possédant ces caractéristiques. Pour des $b_{50sup} < 0.2$, quelle que soit la variabilité hydrologique, toutes les méthodes sont applicables. Mais lorsque les conditions de $W_{2\%}$ et b_{50sup} augmentent, seules les méthodes avec facteur de correction sont utilisables. Dans les cas extrêmes ($b_{50sup} > 0.8$ et $W_{2\%} > 15$), aucune méthode n'est sélectionnable sauf en descendant la fréquence d'échantillonnage à 3 jours.

Cette matrice a été construite sur la base des erreurs interannuelles, mais nous avons vu dans les sections précédentes qu'il peut exister des différences entre les erreurs annuelles et les erreurs interannuelles. La distribution des erreurs annuelles est donc représentée en fonction des deux mêmes descripteurs. Les deux méthodes les plus performantes à l'échelle interannuelle sont : IRC* (Figure 4-21) et SRC₅₀* (Figure 4-22)

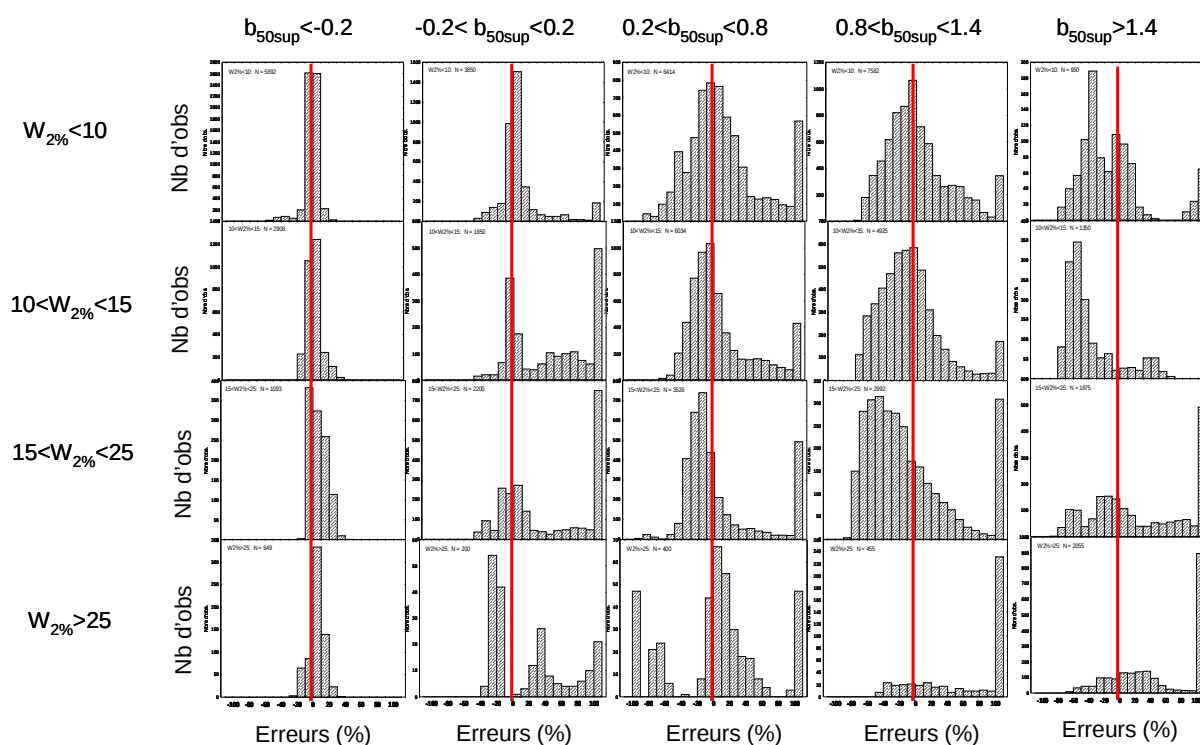


Figure 4-21: Distribution des erreurs annuelles générées par la méthode IRC* à un intervalle d'échantillonnage mensuel en fonction des classes de $W_{2\%}$ et b_{50sup}

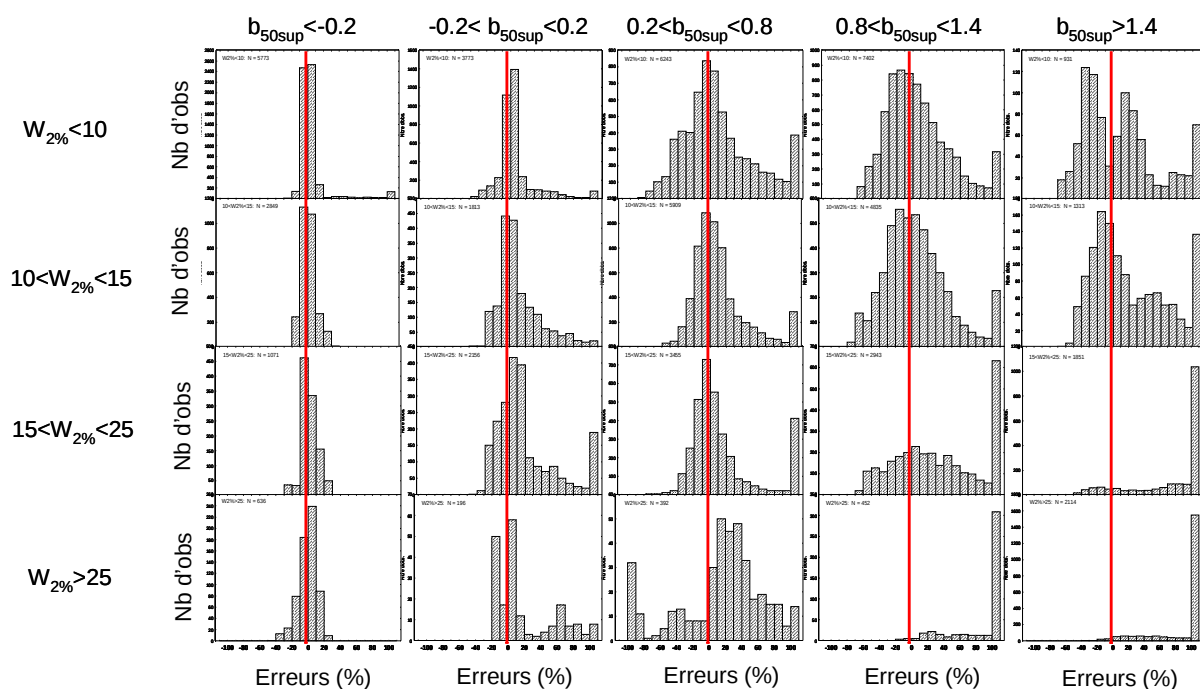


Figure 4-22: Distribution des erreurs annuelles générées par la méthode SRC₅₀* à un intervalle d'échantillonnage mensuel en fonction des classes de $W_{2\%}$ et b_{50sup}

Les résultats de ces tableaux confirment ceux obtenus avec les erreurs interannuelles. Pour des valeurs de $b_{50sup} < -0.2$, les erreurs sont souvent comprises entre -10% et 10%. L'influence du $W_{2\%}$ sur la distribution des erreurs annuelles est très faible. Plus les valeurs de $W_{2\%}$ et b_{50sup} augmentent, plus

la distribution a tendance à s'étaler tout en restant centrée sur 0. L'influence des deux indicateurs est maximale lorsqu'ils sont élevés, $W_{2\%}>15$ et $b_{50\text{sup}}>0.8$.

Dans les conditions extrêmes, les distributions des erreurs sont très étendues, aucune de ces méthodes n'est utilisable à un intervalle mensuel. Il faut également noter que la dernière classe regroupe toutes les erreurs supérieures à 100%. Le fort effectif de cette classe est donc un artéfact et la distribution aurait tendance dans ces cas à s'étendre à des valeurs supérieures à 100%.

5 Analyse des incertitudes générées par les méthodes basées sur les séparations d'hydrogramme (HS et HSM)

Dans ce chapitre, deux méthodes basées sur la séparation d'hydrogramme sont testées : i) la méthode basée sur une régression linéaire multiple à partir des deux composantes, débit de base et ruissellement, (méthode de séparation d'hydrogramme HS) ; ii) la méthode précédente modifiée par l'ajout d'un module quadratique dépendant uniquement du ruissellement, (méthode de séparation d'hydrogramme modifié HSM).

L'analyse des erreurs interannuelles à un intervalle d'échantillonnage mensuel est présentée en fonction des types de matériaux (SDT, nutriments dissous et totaux, MES) (§ 5.1). L'apport du module quadratique (HSM) est ensuite évalué par type de matériaux (§5.2). La distribution des erreurs est finalement reliée à divers descripteurs de la variabilité hydrologique ($M_{2\%}$, $W_{2\%}$), hydrochimique (b_{50sup}) et hydrosédimentaire (types de relation C-Q). L'influence de l'intervalle d'échantillonnage est testée pour des intervalles de 3 à 30 jours (§5.4). L'ensemble de ces investigations permet ainsi de conclure sur les conditions d'utilisation optimales des méthodes de séparation d'hydrogramme (HS et HSM) (§ 5.5).

5.1 Distribution des incertitudes pour un intervalle d'échantillonnage mensuel de surveillance par type de matériaux (Méthode HS)

La méthode de séparation d'hydrogramme (HS) simule une concentration constante dans chaque composante de l'écoulement. La figure 5-1 présente la distribution des biais interannuels sur l'estimation des flux annuels pour un intervalle d'échantillonnage mensuel de quatre matériaux fluviaux : SDT, Nutriments dissous et totaux et MES.

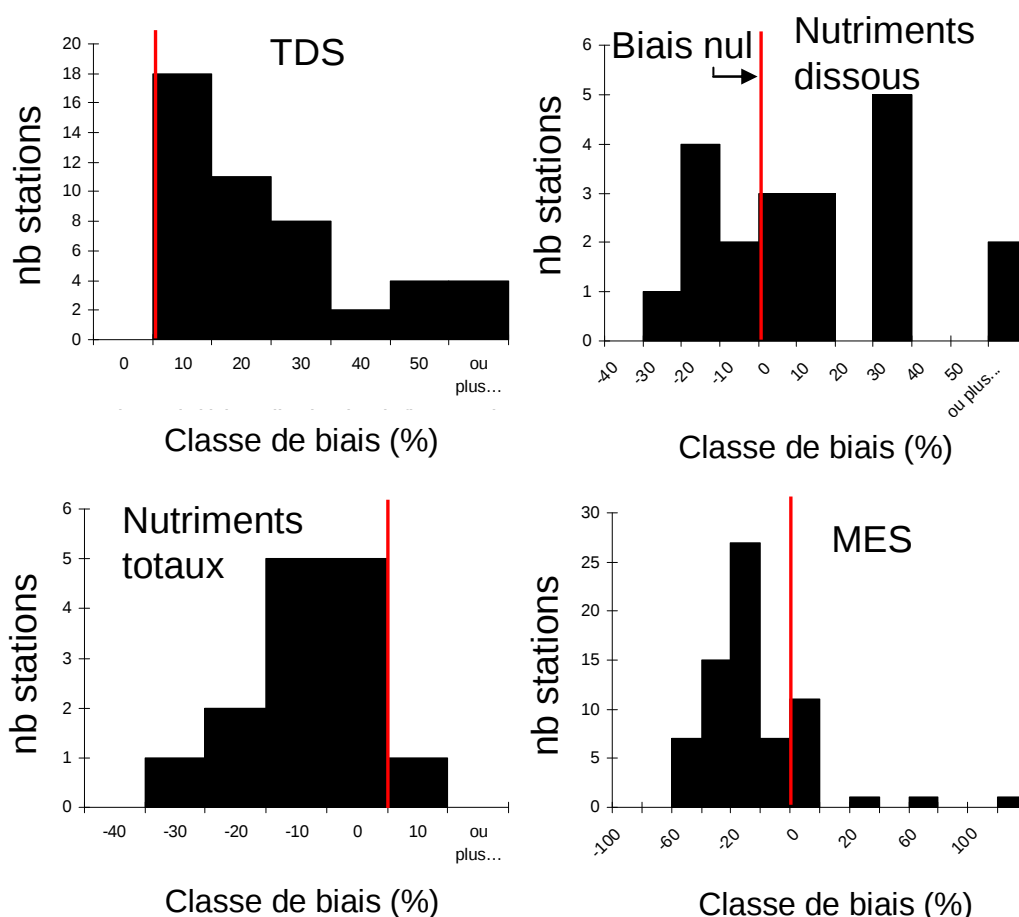


Figure 5-1: Distribution des biais interannuels de la méthode HS sur l'estimation du flux de SDT, nutriments dissous, nutriments totaux et MES à un intervalle d'échantillonnage mensuel pour l'ensemble des stations.

On observe une surestimation générale du flux de SDT. La nature des biais obtenus sur l'estimation du flux de nutriments dissous est variable selon les stations. Les flux annuels de nutriments totaux et MES sont quant à eux fortement sous-estimés.

5.1.1 Incertitudes interannuelles sur les flux annuels de MES

Les caractéristiques des incertitudes interannuelles sont détaillées dans le tableau 5-1. Les stations sont classées par $M_{2\%}$ croissant. Sont présentés également les BFI (Base Flow index) calculés pour chaque séparation d'hydrogramme à partir des débits en continu et le coefficient de détermination moyen (r^2) calculé à partir des régressions C-Q établies pour chacune des simulations ($n=50$).

Tableau 5-1: Incertitudes interannuelles sur les flux de MES générées par la méthode HS à un intervalle d'échantillonnage mensuel.

Site	Min	Max	e10	e90	e50	Imprécisions	M _{2%}	W _{2%}	b _{50sup}	Typologie	BFI	r ²
Missouri à Culbertson, MT	-45	89	-36	51	-12	87	16	6	1.36	c-C	0.75	0.10
Rhin à Maxau, Germany	-32	51	-23	26	-9	49	16	5	1.13	c-C	0.75	0.29
Seine à Poses, France	-41	14	-34	-4	-25	29	16	7	1.06	c-C	0.75	0.15
Oise à Mery, France	-52	12	-37	-3	-21	34	17	8	0.67	c-C	0.75	0.19
charente, France	-28	142	-18	61	-3	79	18	11	-0.15	c-D	0.675	0.03
Tennessee à Paducah, KY	-70	228	-61	125	-31	186	21	10	0.69	c-C	0.725	0.15
Marne à Neuilly, France	-51	33	-40	5	-26	46	22	8	1.07	c-C	0.65	0.25
Sacramento à Freeport, CA	-58	80	-47	45	-20	92	23	7	0.91	c-C	0.725	0.27
Des Moines à Saylorville, IA	-66	20	-55	-2	-31	52	23	12	0.54	c-C	0.425	0.15
Mississippi R à St Louis, MO	-69	183	-35	29	-3	64	23	9	1.20	c-C	0.725	0.14
Mississippi à Anoka, MN	-57	72	-48	41	-19	90	23	9	1.20	s-C	0.7	0.15
Isle, France	-51	16	-42	-6	-28	36	24	12	0.66	c-C	0.625	0.08
Seine à Choisy, France	-58	2	-44	-11	-28	33	25	7	1.45	s-C	0.7	0.25
Green R à Green , UT	-67	126	-49	49	-19	98	25	11	0.67	c-C	0.65	0.08
Iowa à Wappelo, IA	-59	161	-44	60	-10	104	26	9	0.55	c-C	0.525	0.07
Rio Grande à Otowi Bridge, NM	-65	215	-44	121	-6	165	26	12	0.33	c-C	0.675	0.11
Minnesota R à Mankato, OH	-62	1447	-49	13	-25	62	27	15	0.35	c-C	0.35	0.12
Tennessee à Savannah, TN	-72	101	-55	68	-24	123	28	10	0.91	c-C	0.7	0.11
Scioto à Chillicothe, OH	-70	19	-54	-10	-33	44	28	12	0.90	c-C	0.45	0.12
Columbia à Vancouver, WA	-69	459	-64	87	-5	151	30	6	1.70	c-C	0.725	0.12
Iowa à Wappelo, IA	-64	129	-46	33	-19	79	32	8	0.32	c-C	0.65	0.16
Green R nr Jensen , UT	-80	226	-51	83	-8	134	34	11	1.12	c-C	0.625	0.13
Dordogne, France	-76	134	-65	39	-37	104	35	8	1.46	c-C	0.725	0.10
Garonne, France	-67	68	-54	6	-31	60	35	8	1.83	c-C	0.7	0.16
Tradewater à Olney, KY	-66	10	-54	-16	-39	38	35	18	0.68	c-C	0.2	0.14
Green à Mudfordville, KY	-56	32	-41	-1	-23	40	36	14	0.84	c-C	0.3	0.18
Brazos à Richmond, TX	-70	51	-59	1	-42	60	36	15	0.97	c-C	0.5	0.24
Arkansas à Las Animas, CO	-75	167	-47	50	-6	97	37	14	0.61	c-C	0.6	0.13
Little Black à Success, MO	-62	363	-43	81	-8	124	38	20	-0.10	s-S	0.375	0.01
East Fork White R à Seymour, IN	-63	26	-46	1	-24	47	39	16	0.58	c-C	0.425	0.15
Tennessee Chattahoochee, TN	-56	129	-39	72	-19	111	39	11	1.21	c-C	0.7	0.19
Cuyahoga Independence, OH	-60	64	-45	10	-22	55	41	10	0.97	c-C	0.5	0.18
Cuyahoga Old Portage, OH	-71	50	-51	11	-22	63	41	10	0.97	c-C	0.575	0.23
Sandusky nr Fremont, OH	-77	51	-63	-3	-46	60	42	19	0.81	c-C	0.3	0.13
San Juan R à Shiprock, NM	-78	212	-54	127	-2	180	43	11	0.35	c-C	0.65	0.12
Garonne94, France	-74	53	-66	9	-37	75	44	10	1.83	c-C	0.7	0.11
Maumee à Waterville, OH	14	133	20	90	49	70	44	19	0.84	s-C	0.375	0.03
Dan à Paces, VA	-58	30	-48	-1	-29	47	47	15	1.16	c-C	0.625	0.28
Arkansas R à Arkansas city, KS	-64	62	-50	-8	-35	42	47	24	0.91	c-C	0.45	0.24
River Raisin à Monroe, MI	-76	50	-63	-12	-44	51	49	15	0.92	s-C	0.5	0.14
Grand à Painesville, OH	-78	46	-63	-14	-43	49	49	17	0.99	s-C	0.25	0.17
Grand à Painesville, OH	-83	40	-72	-7	-45	65	49	17	0.99	s-C	0.25	0.09
Gave, France	-77	165	-62	42	-25	104	49	9	2.07	c-C	0.7	0.42
Isere, France	-86	209	-71	83	-8	154	51	6	2.81	c-C	0.75	0.09
Delaware à Trenton, NJ	-74	176	-56	27	-24	83	55	10	1.38	c-C	0.65	0.25
Conococheague C à Fairview, MD	-73	67	-53	3	-28	56	55	16	1.11	c-C	0.525	0.24
Fisher à Libby, MT	-90	337	-81	76	-45	157	56	13	1.30	c-C	0.4	0.16
Juniata R à Newport, PA	-78	26	-62	-8	-38	53	57	15	1.24	c-C	0.575	0.22
Muddy C nr Vaughn, MT	-99	60	-72	13	-28	85	59	11	1.35	s-C	0.7	0.27
Mad à Arcata, CA	-88	-27	-81	-47	-67	35	59	22	1.36	c-C	0.35	0.15
Coal à Alum Creek, AZ	-85	61	-73	-9	-49	63	61	20	1.29	c-C	0.375	0.28
Trinity à Hoopa, CA	-87	151	-78	33	-53	111	62	21	1.47	c-C	0.5	0.18
Siuslaw à Mapleton, OR	-90	52	-80	-17	-48	63	62	17	1.13	c-C	0.45	0.22
Feather à Gridley, CA	-91	185	-78	84	13	162	63	18	0.85	c-C	0.7	0.04
Pembina R à Walhalla, ND	-80	113	-71	-6	-51	65	64	32	0.93	s-C	0.2	0.16
Eel à Fort seward, CA	-88	-15	-80	-43	-68	37	65	28	1.44	c-C	0.15	0.17
Rappahannock R à Remington, VA	-79	60	-68	-8	-43	60	66	19	1.35	c-C	0.45	0.19
Brandywine creek à Chadds ford, PA	-73	107	-56	-5	-39	51	69	14	1.66	s-C	0.65	0.20
Redwood à Burkburnett, TX	-91	131	-80	26	-53	106	69	22	1.19	c-C	0.3	0.17
Pecos à Santa rosa, Nm	-95	4821	-87	139	-74	226	70	33	1.42	c-C	0.35	0.03
Klamath R à Orleans, CA	-89	610	-82	160	-51	241	71	16	1.82	c-C	0.475	0.14
Gila R nr Solomon, AZ	-90	67	-79	13	-40	91	71	26	1.00	c-C	0.425	0.18
Upper Iowa à Dorchester, IA	-95	209	-80	53	-44	132	75	18	1.57	s-C	0.6	0.21
Eel à Scotia, CA	-97	69	-83	-23	-63	60	76	30	1.52	c-C	0.15	0.13
Creek river, Ca	-94	174	-86	12	-51	98	81	23	0.89	s-C	0.45	0.25
San pedro à Charleston, Ar	-93	19	-89	-43	-80	46	82	48	1.37	s-C	0.325	0.07
Arkansas à Kinsley, KS	-91	235	-71	78	-13	149	83	27	0.87	c-C	0.55	0.10
Paria à Leesferry, Ar	-96	18	-87	-53	-75	33	83	34	2.10	c-C	0.375	0.02
Sanluisrey à Oceanside, CA	-99	4619	-96	779	134	875	96	44	0.55	s-C	0.525	0.03
Santa Clara R à Los Angeles-Ventura Co Line, CA	-100	1033	-96	125	-60	220	98	61	0.88	c-C	0.575	0.02

Les flux annuels de MES sont généralement sous-estimés. Les sous-estimations les plus importantes sont observées pour les stations dont la variabilité des flux de matières (M_{2%}) est maximale. Cette méthode implique que les deux composantes d'écoulement sont de composition constante ; elle ne prend donc pas en compte une augmentation de la concentration en MES lorsque les débits augmentent. Ceci entraîne donc une sous estimation importante des concentrations et donc des flux

pour les débits les plus forts. Les r^2 sont très faibles, la régression multiple n'est peu ou pas représentative ce qui peut expliquer ces fortes incertitudes. Il n'y a cependant pas de corrélation apparente entre le r^2 et les incertitudes.

Une tendance apparaît en revanche avec une diminution des biais pour des BFI croissants (Figure 5-2). Cette tendance n'est pas observée pour les imprécisions. L'influence du BFI peut s'expliquer sur le flux de MES car plus le BFI est fort, plus le débit du cours d'eau est alimenté par la nappe. Or les MES sont transportés majoritairement par le ruissellement. Donc plus la composante ruissellement est élevée (BFI faible), plus les concentrations en MES s'écartent du bruit de fond du cours d'eau (e.g. érosion de berges) affecté aux nappes, d'où une plus grande incertitude sur l'estimation du flux.

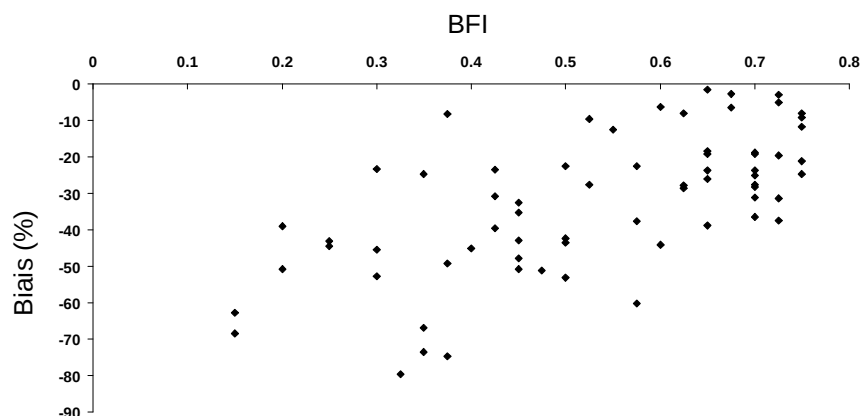


Figure 5-2 : Biais interannuels sur les flux annuels de MES générés par la méthode HS à un intervalle d'échantillonnage mensuel en fonction du BFI.

5.1.2 Erreurs annuelles sur les flux annuels de MES pour deux rivières contrastées

La distribution des erreurs annuelles est ensuite analysée pour deux stations aux caractéristiques hydrologiques et hydrochimiques contrastées (Figure 5-3) : la rivière Oise à Méry ($M_{2\%} = 17\%$ et $BFI=0.75$) et la rivière Redwood à Burkburnett, TX ($M_{2\%} = 69\%$ et $BFI=0.3$)

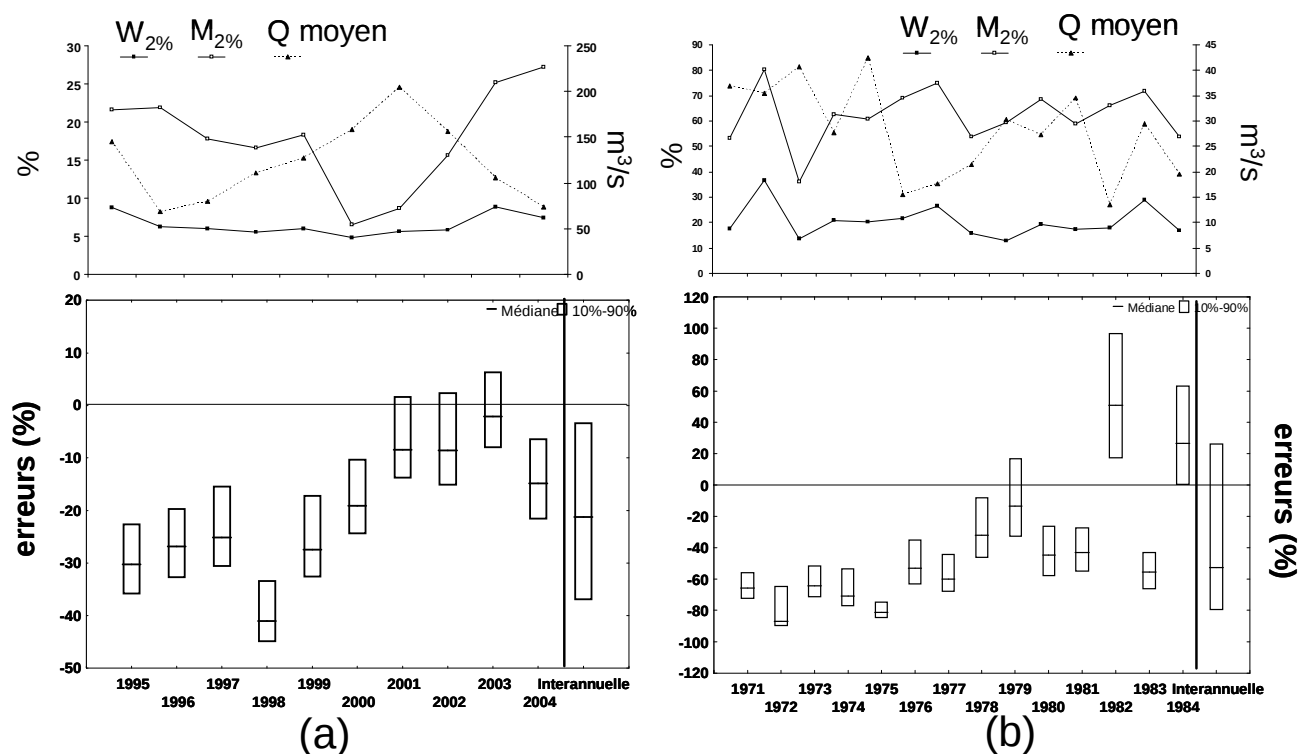


Figure 5-3: Distribution des erreurs annuelles sur le flux de MES par la méthode HS à un intervalle d'échantillonnage mensuel pour deux stations contrastées : a) Oise à Méry (échelle de -60% à 20%) ; b) Redwood à Burkburnett, TX (échelle de -120% à 120%)

Dans le cas de l'Oise, les erreurs annuelles varient de -45% à 10% selon les années. La dispersion entre simulations des erreurs annuelles est faible pour une année donnée mais forte entre les années. Cette dispersion interannuelle est liée à la variabilité hydrologique et à la variabilité des concentrations intrinsèque à chaque année. Pour la rivière Redwood à Burkburnett, la dispersion des erreurs annuelles varie de -90% pour l'année 1972 à +100% pour l'année 1982. Cette dispersion s'explique par la variabilité hydrologique importante de la rivière avec pour l'année 1982 un module annuel de débit très faible qui conduit à une surestimation du flux. La dispersion annuelle moyenne entre simulations ($n=50$) est en revanche aux alentours de 20% ce qui est dans des gammes comparables à celle de l'Oise.

La variabilité hydrologique ainsi que le BFI influencent les incertitudes (annuelles ou interannuelles) sur les flux de MES simulés par HS.

5.1.3 Incertitudes interannuelles sur les flux annuels de Nutriments

En ce qui concerne l'évaluation des flux de nutriments dissous, l'estimation varie selon l'espèce considérée (ammonium, nitrate ou orthophosphate). Les flux d'ammonium sont surestimés pour les trois stations (Tableau 5- 2) avec une imprécision très forte. L'ammonium peut provenir des stations d'épuration mais également de la minéralisation de la matière organique par une ammonification dans l'horizon A des sols. Les rejets ponctuels générés par une station d'épuration, par exemple, sont donc dilués avec l'augmentation des débits (Figure 5-4) car le calage du modèle s'opère sur les

concentrations, essentiellement mesurées hors crue, et affecte des caractéristiques spécifiques (e.g. forte concentration dans la nappe) qui ne sont plus valables en crue; ceci n'est pas pris en compte par la méthode HS qui surestime donc les flux. On peut également supposer que le prélèvement algal lors des blooms génère ponctuellement de faibles concentrations de NH_4 pour les bas débits.

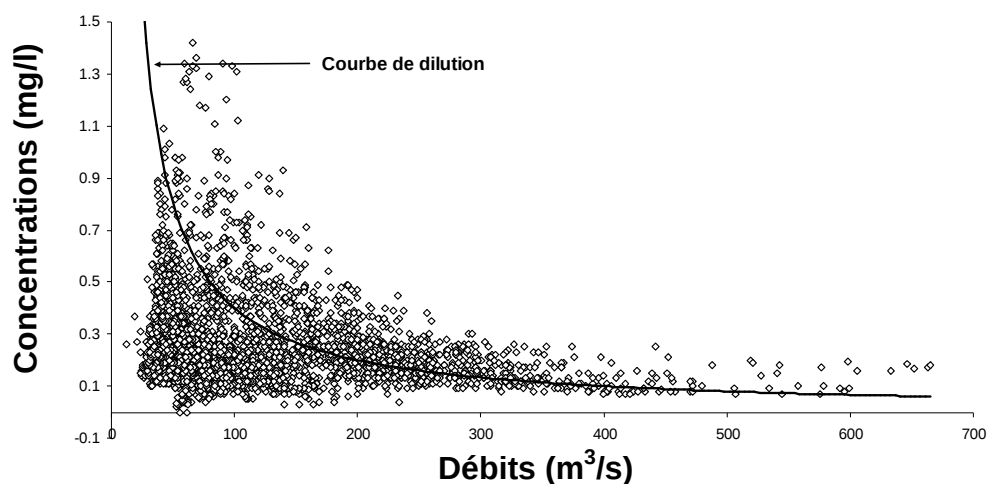


Figure 5-4: Courbe de dilution de l'ammonium pour la station Oise

Les flux de nitrates sont sous estimés jusqu'à -28% avec une imprécision faible (maximum 56%). Une seule station surestime le flux (29% pour la station Cuyahoga à Independance). Ceci pourrait s'expliquer par le comportement des relations C-Q. Cette station est la seule de la base de données dont le comportement est intégralement une dilution, il y a donc comme pour l'ammonium une surestimation du flux. Ce type de comportement peut s'expliquer par un bassin versant composé pour moitié de forêts (Tableau 2-4) qui prélèvent les nitrates et diminuent par conséquent les apports au cours d'eau par le ruissellement comme observé par exemple sur le fleuve Amazone (Bustillo et al., 2010). Pour les autres stations, la concentration augmente avec les débits puis devient stable (occupation du sol majoritairement agricole), d'où une tendance à sous estimer le flux.

Les flux de phosphore dissous sont quant à eux surestimés jusqu'à 87% excepté pour deux stations, Maumee à Waterville et Sandusky à Fremont, OH. Ces différences d'estimation semblent liées au comportement des relations C-Q, comme pour l'ammonium ou les nitrates, et à la variabilité du flux de matière ($M_{2\%} > 50\%$).

Tableau 5-2: Incertitudes interannuelles sur les flux de nutriments générées par la méthode HS à un intervalle d'échantillonnage mensuel

Site	Param	Min	Max	e10	e90	e50	Imprecision	M _{2%}	W _{2%}	b _{50sup}	Typologie	BFI	r ²
Oise à Mery, France	NH4	-36	97	-26	73	30	99	7	8	-0.37	d-D	0.75	0.01
Seine à Choisy, France	NH4	-45	110	-38	81	20	120	14	7	-0.04	d-S	0.7	0.01
Marne à Neuilly, France	NH4	-28	27	-23	19	10	42	24	8	-0.31	d-D	0.65	0.00
Oise à Mery, France	NO3	-7	6	-5	3	0	9	6	8	-0.16	c-D	0.75	0.07
Seine à Choisy, France	NO3	-12	2	-10	0	-6	9	7	7	-0.03	c-S	0.7	0.03
Marne à Neuilly, France	NO3	-20	4	-15	-1	-6	14	8	8	0.06	c-S	0.675	0.00
Cuyahoga à Independence, OH	NO3	-9	87	8	56	29	47	8	12	-0.42	d-D	0.5	0.06
Muskingum à McConnellsville, OH	NO3	-28	9	-20	-1	-11	20	11	9	0.16	c-S	0.55	0.03
Scioto à Chillicothe	NO3	-31	1	-25	-4	-11	20	14	12	0.06	s-S	0.45	0.01
Great Miami below Miamisburg	NO3	-31	20	-23	5	-9	28	17	14	0.06	s-S	0.45	0.02
Maumee à Waterville, OH	NO3	-50	18	-42	4	-25	47	17	16	0.08	c-S	0.375	0.00
Raisan à Monroe, MI	NO3	-49	51	-36	-6	-22	30	18	14	0.32	c-S	0.45	0.14
Sandusky nr Fremont, OH	NO3	-56	23	-48	8	-28	56	21	19	0.03	c-S	0.3	0.00
Scioto à Chillicothe	PO4	-15	53	-7	44	25	51	13	12	-0.02	d-S	0.45	0.00
Great Miami below Miamisburg	PO4	-12	75	-3	50	29	53	18	14	0.02	d-S	0.45	0.00
Maumee à Waterville, OH	PO4	-51	122	-41	18	-22	59	22	16	0.17	c-C	0.375	0.00
Raisan à Monroe, MI	PO4	-46	141	-39	48	2	87	30	14	0.51	s-C	0.45	0.08
Sandusky nr Fremont, OH	PO4	-66	69	-56	15	-37	72	31	19	0.24	c-C	0.3	0.02
Muskingum à McConnellsville, OH	PO4	-35	193	-24	141	53	165	54	9	-0.16	d-D	0.55	0.01
Grand à Painesville, OH	PO4	-44	1013	-33	691	87	724	76	17	0.01	d-S	0.25	0.01
Scioto à Chillicothe	Ptot	-21	25	-15	11	-1	27	17	12	0.24	d-C	0.45	0.11
Muskingum à McConnellsville, OH	Ptot	-32	16	-26	3	-13	29	20	9	0.53	s-C	0.55	0.29
Great Miami below Miamisburg	Ptot	-25	44	-18	22	-4	40	24	14	0.37	d-C	0.45	0.11
Raisan à Monroe, MI	Ptot	-47	28	-36	8	-18	43	30	14	0.67	d-C	0.45	0.12
Maumee à Waterville, OH	Ptot	-61	18	-47	-11	-30	36	31	16	0.49	s-C	0.375	0.11
Sandusky nr Fremont, OH	Ptot	-59	13	-50	-14	-37	35	33	19	0.52	c-C	0.3	0.13
Grand à Painesville, OH	Ptot	-52	48	-33	31	3	63	36	17	0.50	d-C	0.25	0.11
Muskingum à McConnellsville, OH	TKN	-23	14	-17	3	-6	20	17	9	0.38	s-C	0.55	0.06
Scioto à Chillicothe	TKN	-27	11	-21	-2	-12	19	18	12	0.31	s-C	0.45	0.08
Raisan à Monroe, MI	TKN	-40	27	-28	8	-12	36	22	14	0.33	d-C	0.45	0.06
Great Miami below Miamisburg	TKN	-33	21	-26	7	-6	32	22	14	0.42	d-C	0.45	0.11
Cuyahoga à Independence, OH	TKN	-26	37	-20	19	-3	39	22	12	0.23	c-C	0.5	0.09
Maumee à Waterville, OH	TKN	-45	1	-29	-6	-13	23	26	16	0.31	s-C	0.375	0.10
Sandusky nr Fremont, OH	TKN	-47	0	-41	-13	-29	28	29	19	0.36	c-C	0.3	0.11

Les valeurs de r² sont également très faibles et ne sont pas corrélées aux incertitudes. Idem pour le BFI qui ne semble pas influencer les incertitudes générées sur ce type de matériaux.

5.1.4 Erreurs annuelles sur les flux annuels de nutriments pour deux rivières contrastées.

- Nutriments dissous

L'analyse des erreurs annuelles pour deux stations contrastées (Figure 5-5): Scioto à Chillicothe et Grand à Painesville pour le phosphore dissous, M_{2%}= 13% et 76 % respectivement, montre une dispersion des erreurs entre les années fortes et une dispersion des erreurs annuelles moyennes faibles pour Scioto (environ 15%) et forte pour Grand (environ 50%). Pour les stations avec une forte variabilité du flux de matière, les erreurs sont plus fortes avec des surestimations pouvant atteindre 250% pour l'année 1995.

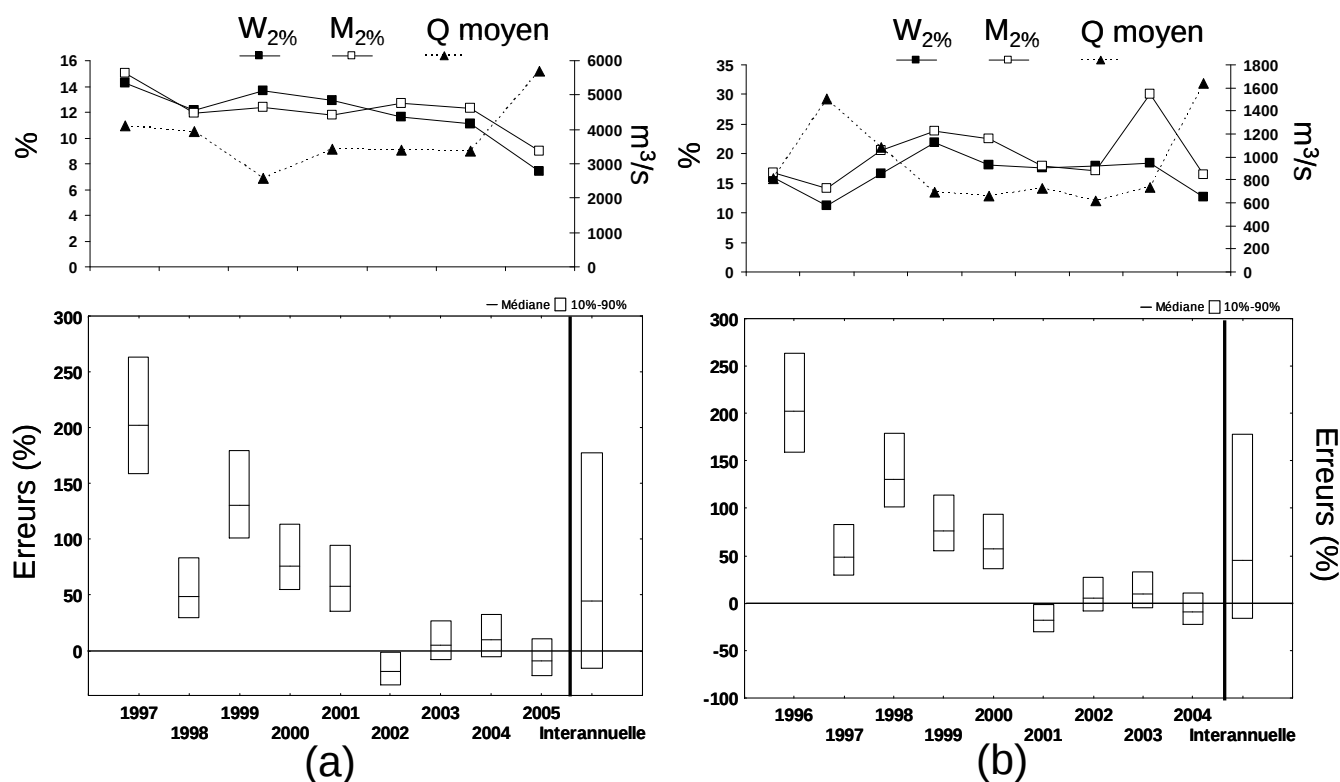


Figure 5-5: Distribution des erreurs annuelles sur le flux de phosphore dissous générées par la méthode HS à un intervalle d'échantillonnage mensuel pour deux stations contrastées, a) Scioto à Chilicothe (échelle de -20% à 60%), b) Grand à Painesville (échelle de -50% à 300%).

L'analyse est ensuite réalisée pour les mêmes stations mais sur l'estimation du flux annuel de phosphore total

- Nutriments totaux

Le flux de phosphore total est généralement sous estimé (Figure 5-6). Pour les débits les plus forts, on observe une tendance à la concentration du matériau, qui peut être associée aux MES et qui entraîne une sous estimation du flux. L'analyse des erreurs annuelles pour les stations Scioto et Grand sur le phosphore total montre une disparité entre les stations et entre les années. Pour une station où la variabilité du flux de matière est faible comme Scioto, les erreurs varient d'une année sur l'autre de -20 à 50%. La dispersion entre simulation de ces erreurs est d'environ 15%. Pour une station comme Grand avec une variabilité plus importante, les erreurs varient de -30% à 260% selon les années. La dispersion entre simulations varie selon les années de 30% à 100%.

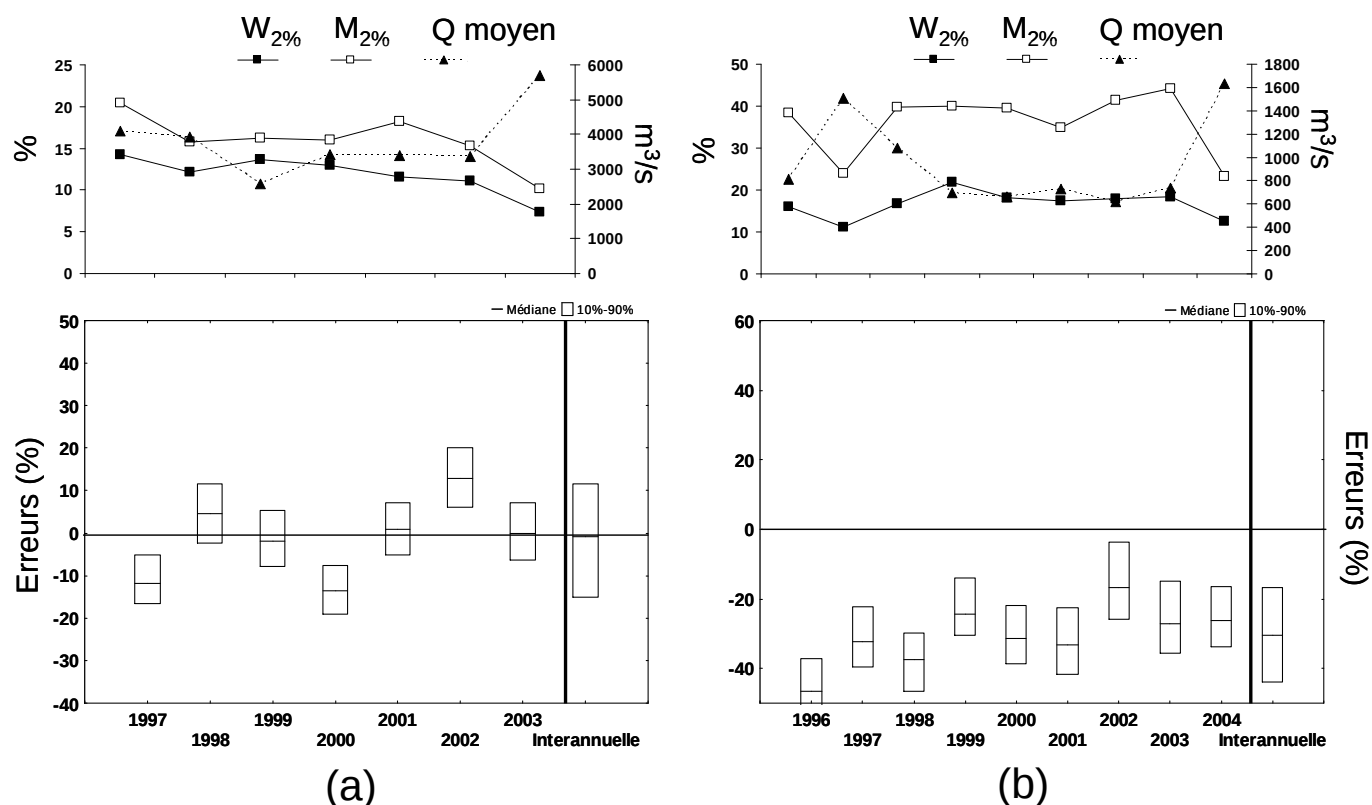


Figure 5-6: Distribution des erreurs annuelles sur le flux de phosphore total générées par la méthode HS à un intervalle d'échantillonnage mensuel pour deux stations contrastées : a) Scioto à Chilicothe (échelle de -20% à 30%) ; b) Grand à Painesville (échelle de -60% à 0%).

5.1.5 Incertitudes interannuelles sur les flux annuels de sels dissous totaux

Le flux annuel de SDT est surestimé sur l'ensemble des stations (Tableau 5-3). La surestimation la plus forte (122%) est observée pour la station Dolores qui possède le b_{50sup} le plus élevé. Ceci s'explique par une dilution de SDT qui n'est pas prise en compte par le modèle (Figure 5-7) lors des crues. Il y a donc surestimation du flux annuel de SDT.

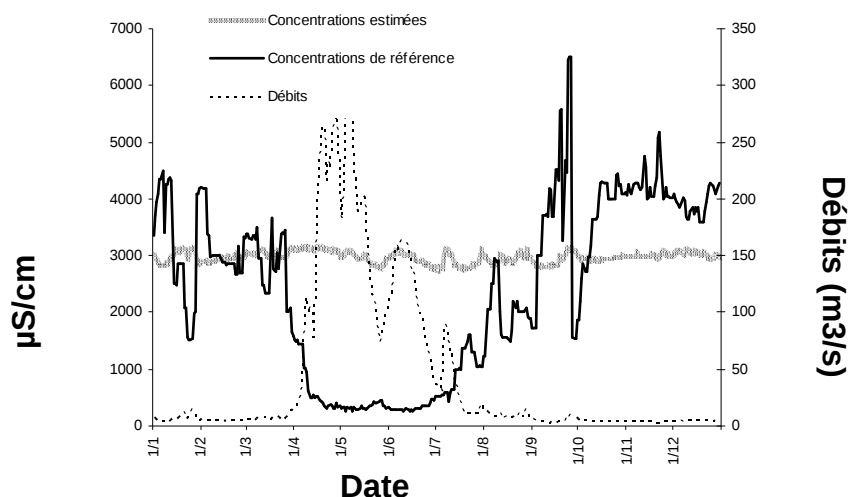


Figure 5-7: Débits, concentrations simulées et de référence pour les SDT sur la rivière Dolores à Cisco pour l'année 1952 à un intervalle d'échantillonnage mensuel.

Tableau 5-3: Incertitudes interannuelles sur les flux de SDT générées par la méthode HS à un intervalle d'échantillonnage mensuel

Site	Min	max	e10	e90	e50	Imprécision	M _{2%}	W _{2%}	b _{50sup}	Typologie	BFI	r²
Ocmulgee à Ocmulgee, GA	-18	21	-16	16	8	33	3	3	-0.69	d-D	0.375	0.54
Colorado à Lee Ferry, AZ	-16	12	-11	9	2	21	4	4	-0.07	d-D	0.8	0.00
Missouri à Garrison, ND	-12	11	-9	9	3	18	4	3	0.03	s-S	0.8	0.00
Columbia nr Quincy, OR	-7	12	-5	10	1	16	4	4	-0.21	s-D	0.775	0.00
Pecos à Pecos, TX	-5	16	-1	9	3	11	5	10	-0.41	s-D	0.775	0.01
Missouri à Nebraska City, NE	-9	18	-5	13	2	18	5	7	-0.24	d-D	0.775	0.02
Gunnison nr Gd Junction, CO	-11	51	-7	47	8	54	6	10	-0.52	s-D	0.725	0.06
Colorado nr Cisco, UT	-22	71	-11	65	20	75	6	12	-0.53	d-D	0.7	0.04
Snake à Snake, ID	8	23	10	21	13	10	6	7	-0.14	d-D	0.725	0.00
Oise à Mery, France	-3	16	-2	13	4	15	7	7	-0.19	s-D	0.75	0.05
Green à Green, UT	1	36	4	31	21	28	7	11	-0.40	d-D	0.55	0.00
Marne à Neuilly, France	-6	4	-3	3	0	6	7	8	-0.05	d-D	0.65	0.21
Delaware à Trenton, NJ	1	36	5	22	11	18	7	11	-0.30	d-D	0.7	0.05
Clackamas à Estacada, OR	0	25	4	21	16	17	8	10	-0.18	d-D	0.725	0.01
N Santiam à Mehama, OR	-6	17	-3	13	9	16	8	9	-0.20	d-D	0.7	0.12
Peace à Zolfo Springs, FL	7	49	11	39	23	27	9	14	-0.35	d-D	0.65	0.04
Arkansas nr Avondale, CO	-21	42	4	39	15	35	9	11	-0.26	d-D	0.725	0.01
Arkansas à Granite, CO	5	37	12	33	24	22	9	12	-0.21	d-D	0.7	0.04
Dolores nr Cisco, UT	27	403	42	357	122	315	9	22	-0.64	d-D	0.525	0.00
Sun nr Vaughn, MT	-16	62	-14	47	16	61	10	15	-0.30	d-D	0.725	0.04
Duchesne à Duchesne, UT	-5	95	3	71	45	68	10	18	-0.41	d-D	0.525	0.05
San Joaquin à San Joaquin, CA	-25	180	-23	155	17	178	10	20	-0.52	d-D	0.65	0.15
Arkansas à Ralston, OK	-21	118	-15	99	30	113	10	24	-0.41	c-D	0.325	0.07
NF Ninnescah, KS	-8	28	-4	25	17	29	10	21	-0.34	c-D	0.45	0.02
San Juan nr Bluff, UT	-25	68	-19	40	20	59	11	8	-0.24	d-D	0.65	0.00
Brandywine à Chadds Ford, PA	-25	43	-22	31	3	53	11	15	-0.19	d-D	0.65	0.04
Seine à Choisy, France	-4	4	-4	3	0	7	11	16	-0.21	c-D	0.7	0.22
Potomac nr. Wash, DC, MA	0	44	3	34	22	31	11	16	-0.21	d-D	0.5	0.02
North Canadian à Britton, OK	-10	80	-3	64	5	68	12	18	0.03	c-D	0.3	0.01
North Canadian nr Yukon, OK	-21	43	-12	31	3	44	13	19	-0.10	s-D	0.275	0.04
Jackson à Falling Spring, VA	-8	46	-2	37	23	39	14	18	-0.16	d-D	0.7	0.00
S F Shenandoah à Front Royal, VA	-3	30	4	23	11	19	14	17	-0.17	d-D	0.575	0.05
Virgin à Littlefield, AZ	-17	81	-11	73	11	84	14	20	-0.39	d-D	0.575	0.03
Arkansas à Las Animas, CO	-11	130	-7	118	48	125	16	25	-0.33	d-D	0.375	0.19
Wichita nr Charlie, TX	19	69	25	50	35	24	16	21	-0.31	d-D	0.45	0.01
Jacksongath	-7	19	-5	14	3	19	17	18	-0.04	d-S	0.45	0.01
North wichita à Truscott, TX	-11	130	-7	118	48	125	17	48	-0.48	d-D	0.3	0.03
North wichita à paducah, TX	-14	378	-8	189	30	198	18	48	-0.45	d-D	0.7	0.04
Wichita à Wichita Falls, TX	32	129	39	93	55	54	18	28	-0.37	d-D	0.375	0.01
Rappahannock à Remington, VA	-15	25	-11	20	7	31	18	20	-0.04	d-D	0.45	0.01
Canadian à amarillo, TX	9	155	16	135	71	118	19	35	-0.41	c-D	0.05	0.00
Medina à San Antonio, TX	-11	66	-7	55	6	62	19	32	-0.24	d-D	0.675	0.04
Bird C nr Catoosa, OK	-2	44	5	35	21	30	19	24	-0.12	d-D	0.325	0.01
Shyenne à Lisbon, ND	-10	56	-7	47	18	53	22	27	-0.12	d-D	0.525	0.02
Meherrin à Emporia, VA	-20	147	-11	94	2	105	23	22	-0.15	s-S	0.375	0.01
Knife à Hazen, ND	3	177	15	139	77	124	24	48	-0.25	d-D	0.375	0.03
Redwood nr Burkburnett, TX	-7	115	8	91	45	83	27	37	-0.30	d-D	0.25	0.02

Comme pour les autres matériaux, le r^2 est très faible et n'est pas corrélé aux incertitudes générées par la méthode HS.

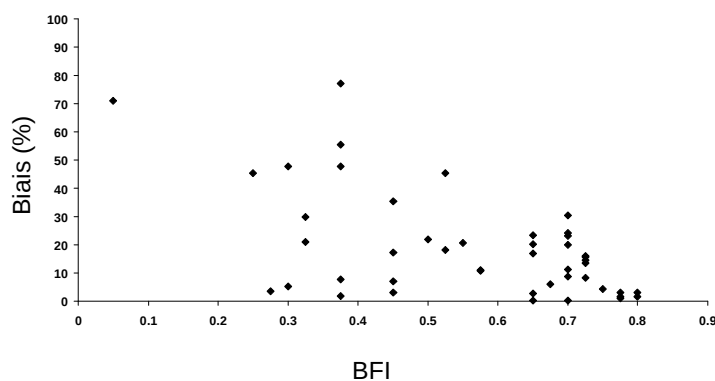


Figure 5-8: Biais interannuels sur les flux annuels de SDT générés par la méthode HS à un intervalle d'échantillonnage mensuel en fonction du BFI

Le BFI semble influencer les incertitudes sur le flux de SDT (Figure 5-8). À l'inverse des MES, plus le BFI est fort plus le flux de SDT est difficile à estimer. Les SDT sont apportés majoritairement par les nappes. Pour des BFI faibles, la contribution importante du ruissellement entraîne une dilution des teneurs en SDT dans cet écoulement et ainsi une plus grande difficulté à estimer le flux. Cet effet de dilution a été documenté sur les grands cours d'eau d'Amérique du Sud (e.g. Stallard et Edmond, 1987) et se justifie par une limitation cinétique d'ordre géochimique (« weathering limited erosion », sur sols épais altérés) ou hydrodynamique (« transport limited erosion », sur secteur de pente avec temps de résidence court).

5.1.6 Erreurs annuelles sur les flux annuels de SDT pour deux rivières contrastées

À l'échelle annuelle (Figure 5-9), la distribution est également très hétérogène selon les années de -10% à 50% pour une station comme le Gunisson à Grand Junction où la variabilité est faible ($M_{2\%} = 6\%$ et $BFI = 0.7$). Mais la précision de l'estimation par année est très faible (<5%). La tendance des erreurs annuelles suit celle du module des débits.

Pour une station à plus forte variabilité comme Redwood à Burkburnett, TX ($M_{2\%} = 27\%$ et $BFI=0.3$), les valeurs sont également très dispersées selon les années (de 0 à 110%) et la dispersion des erreurs entre simulations est également plus grande (environ 20%). Ces incertitudes plus fortes semblent liées à une variabilité hydrologique plus importante et un BFI faible. La même tendance par rapport au module annuel des débits s'observe également. Plus le débit est fort plus le flux de SDT tend à être surestimé.

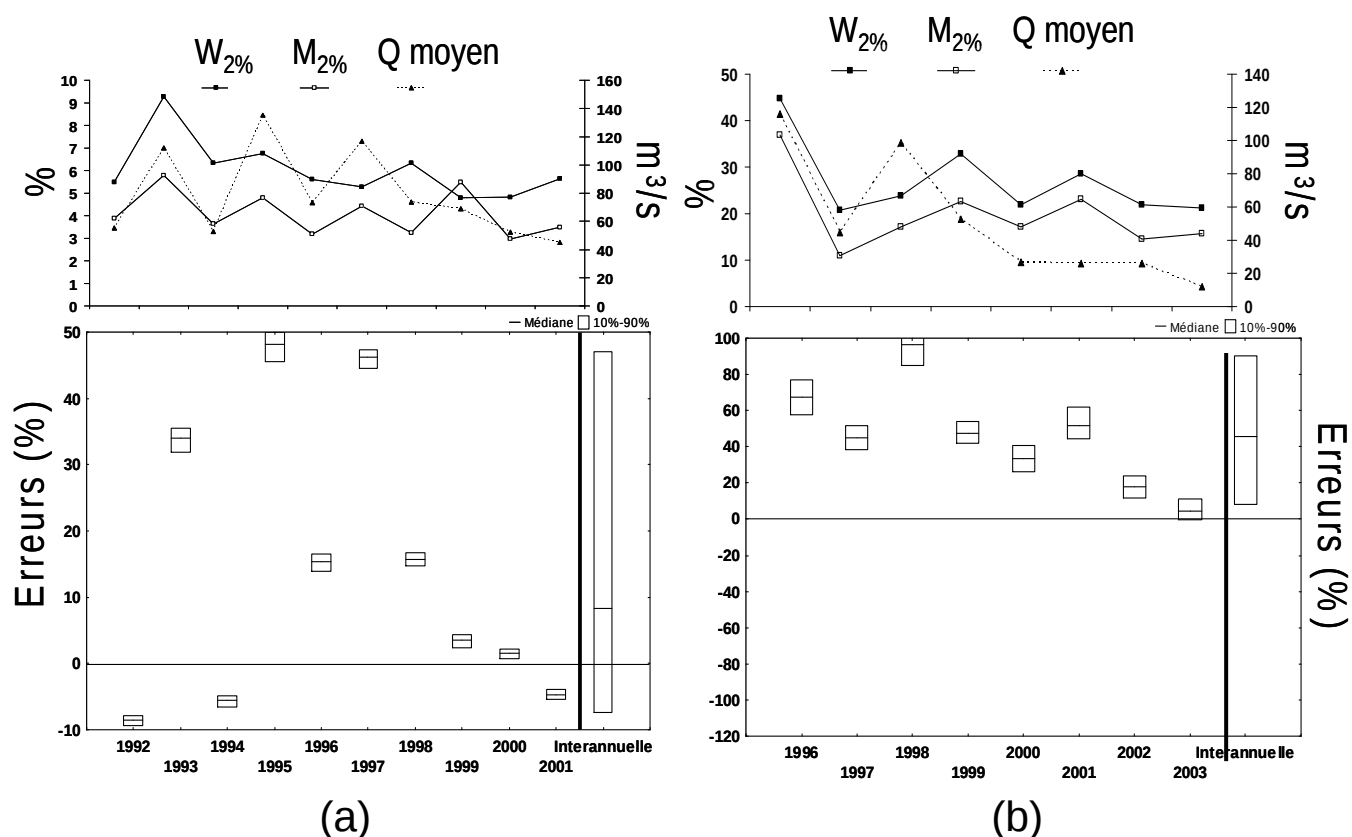


Figure 5-9: Distributions des erreurs annuelles sur le flux de SDT générées par la méthode HS à un intervalle d'échantillonnage mensuel pour deux stations contrastées : a) Gunisson à Grand Junction, CO (échelle de -10% à 50%) ; b) Redwood à Burkburnett (échelle de -120% à 100%)

La méthode HS apparaît ici comme peu efficace pour estimer les flux en sous ou surestimant fortement les flux de matériaux.

D'après les travaux de Bustillo (2005) sur la Garonne, une nouvelle méthode basée sur la séparation d'hydrogramme (HSM) a été testée. Sur la base de la méthode précédente, un module quadratique dépendant uniquement du ruissellement est rajouté au modèle. Ce module a initialement été rajouté pour estimer les flux de MES. Mais cette méthode a également été testée sur les autres matériaux. L'apport de ce module est évalué dans le paragraphe suivant.

5.2 Apport du module quadratique dépendant du ruissellement

La figure 5-10 présente la distribution des biais interannuels sur les flux de SDT, nutriments dissous et totaux et MES à un intervalle d'échantillonnage mensuel pour toutes les stations. La distribution est ici moins étendue que dans la section 5.1. Les flux sont globalement moins surestimés qu'avec la méthode de séparation d'hydrogramme (HS). Les flux de nutriments totaux et de MES sont d'ailleurs mieux estimés : de -5% à 5% pour les nutriments totaux et de -10 à 30% pour les MES.

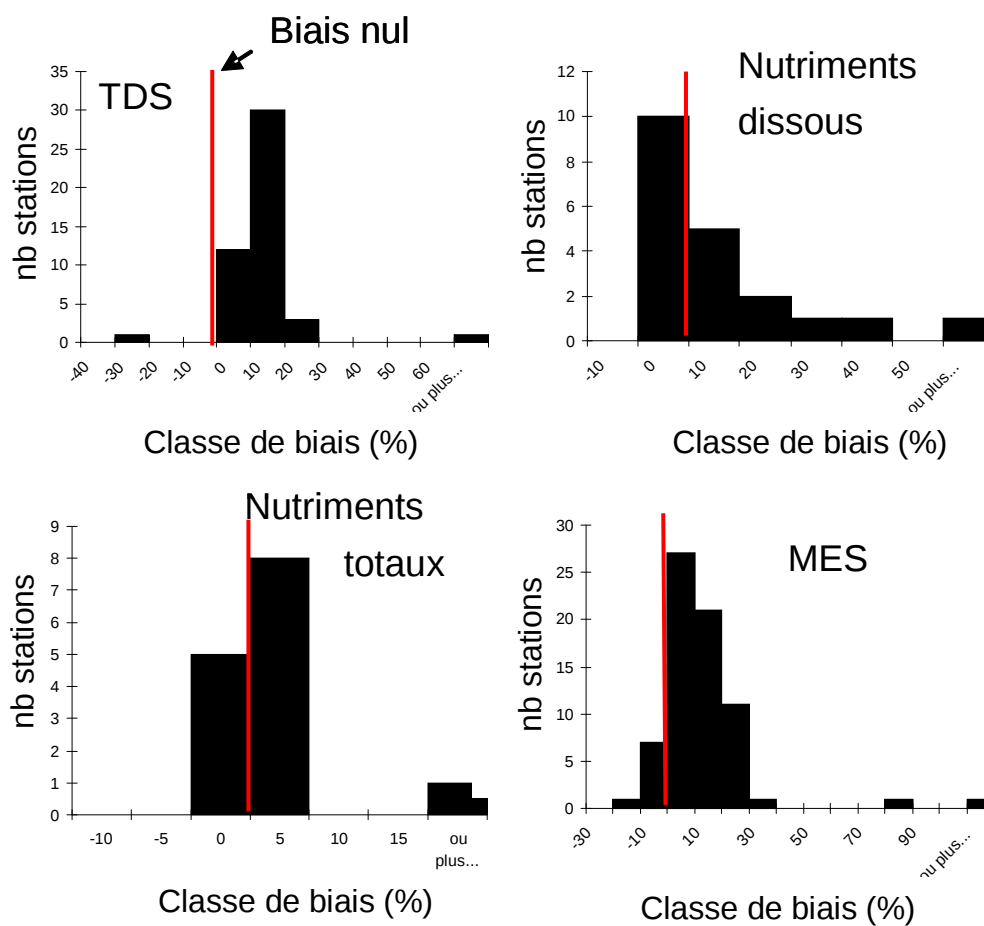


Figure 5-10: Distribution des biais interannuels sur l'estimation du flux de SDT, nutriments dissous, nutriments totaux et MES par la méthode HSM à un intervalle d'échantillonnage mensuel pour l'ensemble des stations.

5.2.1 Incertitudes interannuelles sur les flux annuels de MES générées par HSM

Dans le tableau 5-4, les biais sur les flux de MES sont généralement compris entre -25 et 25% à l'exception de deux stations californienne : (San Luis Rey et Santa Clara) qui affichent des M2% de 96% et 98% respectivement. Cependant si l'estimation est peu ou moins biaisée par cette méthode, l'imprécision du flux annuel de MES est élevée à une échelle interannuelle.

Tableau 5-4: Incertitudes interannuelles sur le flux de MES générées par la méthode HSM à un intervalle d'échantillonnage mensuel.

Site	Min	Max	e10	e90	e50	Imprécisions	M _{2%}	W _{2%}	b _{50sup}	Typologie	BFI	r ²
Missouri à Culbertson, MT	-31	58	-23	33	-5	56	16	6	1.36	C-C	0.75	0.30
Rhin à Maxau, Germany	-30	59	-20	29	-7	49	16	5	1.13	C-C	0.75	0.45
Seine à Poses, France	-30	76	-19	31	-4	51	16	7	1.06	C-C	0.75	0.65
Oise à Mery, France	-49	105	-34	37	-9	71	17	8	0.67	C-C	0.75	0.42
charente, France	-50	567	-24	55	-3	79	18	11	-0.15	C-D	0.675	0.05
Tennessee à Paducah, KY	-52	206	-34	81	2	115	21	10	0.69	C-C	0.725	0.49
Marne à Neuilly, France	-38	110	-25	26	-8	51	22	8	1.07	C-C	0.65	0.52
Sacramento à Freeport, CA	-43	65	-29	25	-5	54	23	7	0.91	C-C	0.725	0.52
Des Moines à Saylorsville, IA	-63	217	-48	53	-18	100	23	12	0.54	C-C	0.425	0.30
Mississippi R à St Louis, MO	-67	148	-37	43	3	80	23	9	1.20	C-C	0.725	0.27
Mississippi à Anoka, MN	-47	29	-22	15	-3	37	23	9	1.20	S-C	0.7	0.52
Isle, France	-45	259	-31	42	-7	73	24	12	0.66	C-C	0.625	0.27
Seine à Choisy, France	-32	38	-21	18	-6	39	25	7	1.45	S-C	0.7	0.75
Green R à Green , UT	-51	131	-34	59	1	93	25	11	0.67	C-C	0.65	0.14
Iowa à Wappelo, IA	-61	132	-41	63	1	104	26	9	0.55	C-C	0.525	0.13
Rio Grande à Otowi Bridge, NM	-65	416	-42	139	-5	181	26	12	0.33	C-C	0.675	0.13
Minnesota R à Mankato, OH	-59	2565	-41	30	-18	71	27	15	0.35	C-C	0.35	0.21
Tennessee à Savannah, TN	-45	80	-33	42	-1	74	28	10	0.91	C-C	0.7	0.36
Scioto à Chillicothe, OH	-49	88	-24	35	-2	59	28	12	0.90	C-C	0.45	0.38
Columbia à Vancouver, WA	-59	433	-46	84	17	130	30	6	1.70	C-C	0.725	0.44
Iowa à Wappelo, IA	-59	290	-44	60	-3	104	32	8	0.32	C-C	0.65	0.24
Green R nr Jensen , UT	-70	276	-34	124	20	158	34	11	1.12	C-C	0.625	0.21
Dordogne, France	-68	168	-49	58	-2	107	35	8	1.46	C-C	0.725	0.36
Garonne, France	-51	101	-30	31	0	61	35	8	1.83	C-C	0.7	0.43
Tradewater à Olney, KY	-54	197	-25	75	1	100	35	18	0.68	C-C	0.2	0.32
Green à Mudfordville, KY	-44	162	-25	38	3	63	36	14	0.84	C-C	0.3	0.28
Brazos à Richmond, TX	-56	60	-33	14	-8	47	36	15	0.97	C-C	0.5	0.68
Arkansas à Las Animas, CO	-74	326	-37	85	10	122	37	14	0.61	C-C	0.6	0.14
Little Black à Success, MO	-87	662	-54	75	-15	129	38	20	-0.10	S-S	0.375	0.03
East Fork White R à Seymour, IN	-48	163	-31	33	-7	64	39	16	0.58	C-C	0.425	0.27
Tennessee Chattanooga, TN	-37	115	-23	47	2	70	39	11	1.21	C-C	0.7	0.31
Cuyahoga Independence, OH	-48	108	-29	44	1	73	41	10	0.97	C-C	0.5	0.38
Cuyahoga Old Portage, OH	-60	143	-28	59	8	88	41	10	0.97	C-C	0.575	0.37
Sandusky nr Fremont, OH	-54	216	-36	70	0	106	42	19	0.81	C-C	0.3	0.37
San Juan R à Shiprock, NM	-79	448	-52	155	14	207	43	11	0.35	C-C	0.65	0.16
Garonne94, France	-56	125	-27	41	2	68	44	10	1.83	C-C	0.7	0.54
Maumee à Waterville, OH	-100	83	-21	35	10	56	44	19	0.84	S-C	0.375	0.27
Dan à Paces, VA	-44	156	-30	38	-2	68	47	15	1.16	C-C	0.625	0.56
Arkansas R à Arkansas city, KS	-56	140	-38	36	-12	74	47	24	0.91	C-C	0.45	0.41
River Raisin à Monroe, MI	-74	301	-48	60	-12	109	49	15	0.92	S-C	0.5	0.44
Grand à Painesville, OH	-51	163	-29	40	-1	69	49	17	0.99	S-C	0.25	0.50
Grand à Painesville, OH	-73	326	-53	94	-3	147	49	17	0.99	S-C	0.25	0.31
Gave, France	-65	211	-34	86	2	121	49	9	2.07	C-C	0.7	0.71
Isere, France	-78	210	-52	56	-4	108	51	6	2.81	C-C	0.75	0.39
Delaware à Trenton, NJ	-62	277	-39	78	11	117	55	10	1.38	C-C	0.65	0.53
Conococheague C à Fairview, MD	-62	249	-38	64	-3	102	55	16	1.11	C-C	0.525	0.37
Fisher à Libby, MT	-99	236	-43	72	14	115	56	13	1.30	C-C	0.4	0.72
Juniaa R à Newport, PA	-65	198	-30	51	4	81	57	15	1.24	C-C	0.575	0.57
Muddy C nr Vaughn, MT	-55	101	-22	46	6	68	59	11	1.35	S-C	0.7	0.72
Mad à Arcata, CA	-51	125	-33	54	1	87	59	22	1.36	C-C	0.35	0.84
Coal à Alum Creek, AZ	-42	152	-21	40	4	61	61	20	1.29	C-C	0.375	0.77
Trinity à Hoopa, CA	-42	137	-19	67	3	86	62	21	1.47	C-C	0.5	0.76
Siuslaw à Mapleton, OR	-64	180	-42	53	-3	95	62	17	1.13	C-C	0.45	0.74
Feäher à Gridley, CA	-89	783	-63	137	25	201	63	18	0.85	C-C	0.7	0.18
Pembina R à Walhalla, ND	-81	180	-61	41	-25	102	64	32	0.93	S-C	0.2	0.56
Eel à Fort seward, CA	-58	140	-34	73	15	107	65	28	1.44	C-C	0.15	0.82
Rappahannock R à Remington, VA	-72	979	-47	101	-6	148	66	19	1.35	C-C	0.45	0.49
Brandywine creek à Chadds ford, PA	-59	347	-35	72	-4	107	69	14	1.66	S-C	0.65	0.31
Redwood à Burkburnett, TX	-43	197	-29	88	4	117	69	22	1.19	C-C	0.3	0.78
Pecos à Santa rosa, Nm	-78	18062	-60	754	-19	814	70	33	1.42	C-C	0.35	0.25
Klamath R à Orleans, CA	-55	230	-30	134	10	164	71	16	1.82	C-C	0.475	0.84
Gila R nr Solomon, AZ	-66	371	-46	94	-16	139	71	26	1.00	C-C	0.425	0.26
Upper Iowa à Dorchester, IA	-85	949	-63	221	13	283	75	18	1.57	S-C	0.6	0.48
Eel à Scotia, CA	-74	295	-37	75	12	112	76	30	1.52	C-C	0.15	0.72
Creek river, Ca	-76	261	-40	91	6	130	81	23	0.89	S-C	0.45	0.53
San pedro à Charleston, Ar	-78	498	-51	150	1	201	82	48	1.37	S-C	0.325	0.58
Arkansas à Kinsley, KS	-66	1210	-47	128	17	175	83	27	0.87	C-C	0.55	0.21
Paria à Leesferry, Ar	-84	746	-52	156	2	208	83	34	2.10	C-C	0.375	0.35
Sanluisrey à Oceanside, CA	-99	1776	-56	625	106	681	96	44	0.55	S-C	0.525	0.42
Santa Clara R à Los Angeles-Ventura Co Line, CA	-85	2391	-42	526	75	568	98	61	0.88	C-C	0.575	0.35

Les valeurs de r^2 sont très supérieures (jusqu'à 0.84) à celles de HS et ne sont pas corrélées aux incertitudes. Contrairement à la méthode HS, il n'y a plus d'influence du BFI sur les incertitudes générées par HSM, sans doute parce que le modèle est mieux ajusté aux simulations. L'apport du module quadratique, qui rend compte d'un ruissellement à composition variable, est donc bénéfique pour l'estimation du flux de MES dans la mesure où elle réduit les incertitudes interannuelles. Cet aménagement méthodologique doit cependant être testé et vérifié également à une échelle annuelle.

5.2.2 Erreurs annuelles sur les flux annuels de MES par HSM pour deux rivières contrastées

L'analyse des erreurs annuelles (Figure 5-11) pour deux stations contrastées que sont l'Oise à Méry et la rivière Redwood à Burkburnett montre une dispersion importante aussi bien entre les stations

(surestimation allant jusqu'à 140% pour la rivière Redwood contre 70% pour l'Oise), qu'entre les années. En effet pour l'Oise à Méry l'estimation du flux pour l'année 1996 est biaisée (-30%) avec une imprécision d'environ 10% alors que pour l'année 2001, le biais est de 40% et l'imprécision est de 60%. On retrouve donc ici le même cas de figure que dans le chapitre 4 avec les méthodes de régression (cf § 4.1.2), c'est-à-dire que le flux sédimentaire en année sèche (1996) est sous estimé et au contraire surestimé en année humide (2001).

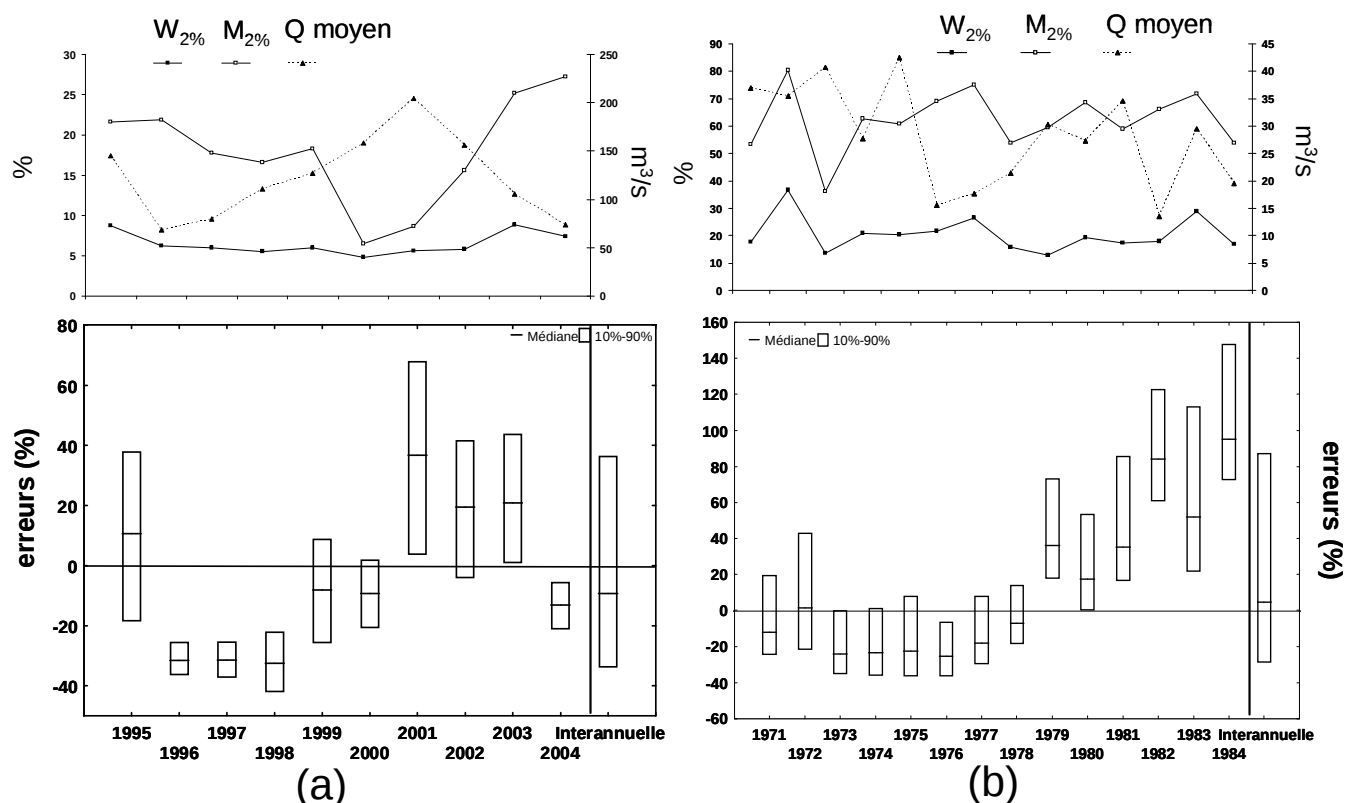


Figure 5-11: Distribution des erreurs annuelles sur les flux de MES par la méthode HSM à un intervalle d'échantillonnage mensuel pour deux stations contrastées : a) Oise à Méry (échelle de -50% à 80%) ; b) Redwood à Burkburnett (échelle de -60% à 160%).

5.2.3 Incertitudes interannuelles sur les flux annuels de nutriments générées par HSM

Pour les flux de nutriments, les erreurs sont variables en fonction des matériaux (Tableau 5-5). Les flux annuels d'ammonium et d'orthophosphate sont généralement moins surestimés qu'avec HS, l'imprécision restant toutefois très élevée. Les flux de nitrates sont peu ou pas biaisés (-9% à 1% à l'échelle interannuelle) et peuvent être très imprécis, jusqu'à 92% pour la rivière Sandusky à Fremont, OH. L'estimation du flux de nutriments totaux est non biaisée aussi bien pour le Ptot que le TKN et reste relativement précise (entre 20% et 60% dans la plupart des cas).

Tableau 5-5: Incertitudes interannuelles des flux de nutriments générées par la méthode HSM à un intervalle d'échantillonnage mensuel.

Site	Param	Min	Max	e10	e90	e50	Imprecision	M _{2%}	W _{2%}	b _{50sup}	Typologie	BFI	r ²
Oise à Mery, France	NH4	-36	78	-28	45	21	73	7	8	-0.37	d-D	0.75	0.06
Seine à Choisy, France	NH4	-44	85	-37	54	10	91	14	7	-0.04	d-S	0.7	0.03
Marne à Neuilly, France	NH4	-28	27	-23	17	5	40	24	8	-0.31	d-D	0.65	0.09
Oise à Mery, France	NO3	-8	6	-6	3	0	8	6	8	-0.16	c-D	0.75	0.08
Seine à Choisy, France	NO3	-10	12	-8	5	-3	14	7	7	-0.03	c-S	0.7	0.15
Marne à Neuilly, France	NO3	-20	16	-15	9	-3	24	8	8	0.06	c-S	0.675	0.13
Cuyahoga à Independence, OH	NO3	-21	58	-4	35	14	39	8	12	-0.42	d-D	0.5	0.14
Muskingum à McConnellsville, OH	NO3	-25	30	-15	7	-6	22	11	9	0.16	c-S	0.55	0.10
Scioto à Chillicothe	NO3	-26	30	-17	11	-4	29	14	12	0.06	s-S	0.45	0.09
Great Miami below Miamisburg	NO3	-32	76	-22	26	-4	48	17	14	0.06	s-S	0.45	0.04
Maumee à Waterville, OH	NO3	-45	137	-37	38	-6	74	17	16	0.08	c-S	0.375	0.07
Raisan à Monroe, MI	NO3	-47	154	-27	25	-9	52	18	14	0.32	c-S	0.45	0.24
Sandusky nr Fremont, OH	NO3	-52	120	-37	55	1	92	21	19	0.03	c-S	0.3	0.10
Scioto à Chillicothe	PO4	-40	47	-21	29	5	50	13	12	-0.02	d-S	0.45	0.06
Great Miami below Miamisburg	PO4	-99	67	-26	37	7	63	18	14	0.02	d-S	0.45	0.08
Maumee à Waterville, OH	PO4	-47	241	-27	40	-9	67	22	16	0.17	c-C	0.375	0.05
Raisan à Monroe, MI	PO4	-44	296	-31	70	10	101	30	14	0.51	s-C	0.45	0.10
Sandusky nr Fremont, OH	PO4	-57	192	-37	71	0	108	31	19	0.24	c-C	0.3	0.12
Muskingum à McConnellsville, OH	PO4	-42	140	-32	85	32	118	54	9	-0.16	d-D	0.55	0.10
Grand à Painesville, OH	PO4	-75	879	-43	433	50	476	76	17	0.01	d-S	0.25	0.02
Scioto à Chillicothe	Ptot	-20	36	-14	17	1	30	17	12	0.24	d-C	0.45	0.13
Muskingum à McConnellsville, OH	Ptot	-24	46	-15	22	-2	37	20	9	0.53	s-C	0.55	0.59
Great Miami below Miamisburg	Ptot	-41	90	-19	27	-3	46	24	14	0.37	d-C	0.45	0.11
Raisan à Monroe, MI	Ptot	-33	88	-17	23	3	39	30	14	0.67	d-C	0.45	0.25
Maumee à Waterville, OH	Ptot	-42	88	-18	25	-1	43	31	16	0.49	s-C	0.375	0.56
Sandusky nr Fremont, OH	Ptot	-41	96	-25	36	-1	62	33	19	0.52	c-C	0.3	0.37
Grand à Painesville, OH	Ptot	-47	114	-26	51	15	77	36	17	0.50	d-C	0.25	0.28
Muskingum à McConnellsville, OH	TKN	-13	33	-8	13	3	21	17	9	0.38	s-C	0.55	0.23
Scioto à Chillicothe	TKN	-20	40	-9	16	1	26	18	12	0.31	s-C	0.45	0.27
Raisan à Monroe, MI	TKN	-32	63	-20	20	4	40	22	14	0.33	d-C	0.45	0.17
Great Miami below Miamisburg	TKN	-31	52	-14	29	4	43	22	14	0.42	d-C	0.45	0.20
Cuyahoga à Independence, OH	TKN	-24	53	-16	28	2	44	22	12	0.23	c-C	0.5	0.16
Maumee à Waterville, OH	TKN	-38	57	-16	21	-1	37	26	16	0.31	s-C	0.375	0.35
Sandusky nr Fremont, OH	TKN	-35	95	-20	30	2	50	29	19	0.36	c-C	0.3	0.41

Les r^2 pour les nutriments dissous restent très faibles, l'apport de ce module ne permet donc pas un meilleur ajustement pour ce type de matériaux. A l'inverse, pour les nutriments totaux, le r^2 , même s'il reste faible, est amélioré par rapport à la méthode HS ce qui se traduit par une meilleure estimation du flux par HSM. Le BFI n'influence pas les incertitudes générées par HSM. **L'apport du module quadratique permet donc une meilleure estimation des flux de nutriments totaux et de s'affranchir de l'influence du BFI.**

5.2.4 Erreurs annuelles sur les flux annuels de nutriments par HSM pour deux rivières contrastées

L'analyse des erreurs annuelles sur le phosphore dissous (Figure 5-12) et le phosphore total (Figure 5-13) est ensuite réalisée pour les stations Scioto à Chillicothe et Grand à Painesville.

Le flux annuel d'orthophosphate est sous ou surestimé selon les années, les valeurs étant plus grandes pour la rivière Grand où la variabilité est la plus élevée, la dispersion par année est d'ailleurs très variable avec des années où l'imprécision est inférieure à 20% (2000, 2001) et d'autres où elle est supérieure à 70% (1995, 1997). Pour le flux de phosphore total, l'estimation est moins biaisée et variable selon les années (de -20% à 20% pour Scioto et de -40% à 40% pour Grand). La dispersion des erreurs annuelles reste également stable d'une année à l'autre pour les deux stations et ne semble pas influencée par les caractéristiques d'une année particulière.

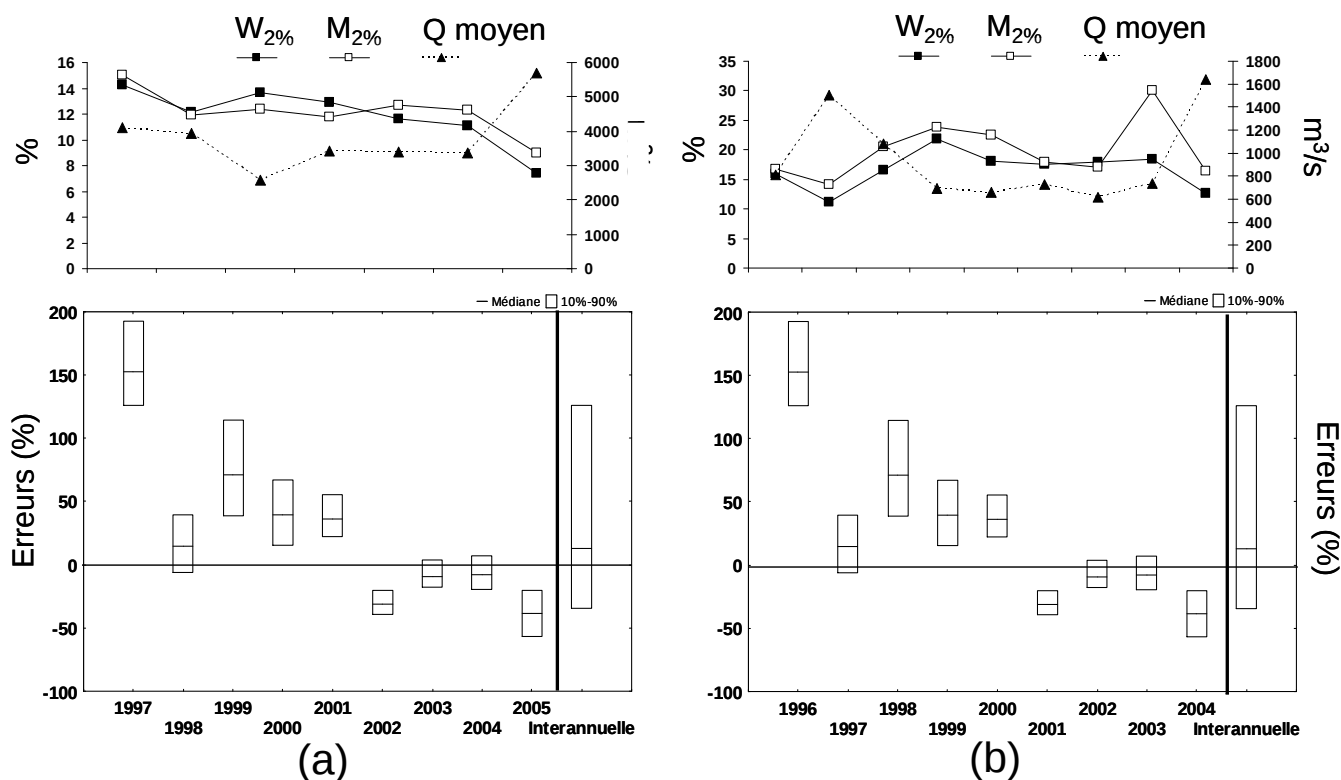


Figure 5-12: Distribution des erreurs annuelles sur le flux de phosphore dissous par la méthode HSM à un intervalle d'échantillonnage mensuel pour deux stations contrastées : a) Scioto à Chilicothe (échelle de -40% à 40%) ; b) Grand à Painesville (échelle de -100% à 200%).

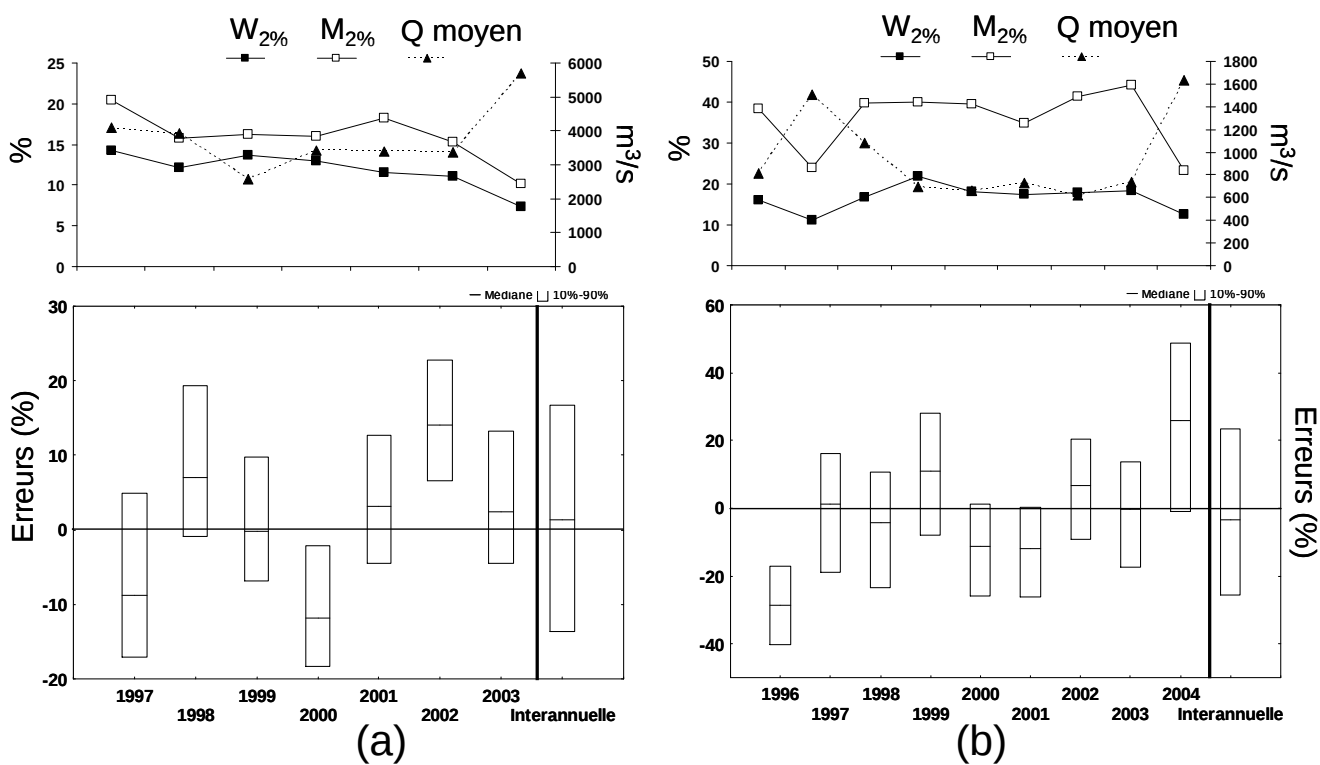


Figure 5-13: Distribution des erreurs annuelles sur le flux de phosphore total par la méthode HSM à un intervalle d'échantillonnage mensuel pour deux stations contrastées : a) Scioto à Chilicothe (échelle de -20% à 30%) ; b) Grand à Painesville (échelle de -50% à 60%).

5.2.5 Incertitudes interannuelles sur les flux annuels de SDT générées par HSM

Les caractéristiques des incertitudes sur l'estimation du flux annuel de SDT générées par la méthode HSM, à un intervalle d'échantillonnage mensuel sont présentées dans le tableau 5-6. Les estimations ne sont peu ou pas biaisées excepté pour deux stations (Dolores à Cisco qui présente la variabilité hydrochimique la plus importante, $b_{50sup} = -0.64$ et Canadian à Amarillo qui cumule des variabilités hydrologique et hydrochimique élevées ainsi qu'une typologie en « chevron » et un BFI très faible). L'imprécision sur l'estimation reste très forte atteignant des valeurs élevées pour certaines stations (ex : Dolores à Cisco).

Tableau 5-6: Incertitudes interannuelles sur les flux de SDT générées par la méthode HSM à un intervalle d'échantillonnage mensuel

Site	Min	max	e10	e90	e50	Imprécision	M _{2%}	W _{2%}	b _{50sup}	Typologie	BFI	R ²
Ocmulgee à Ocmulgee, GA	-15	18	-13	10	4	23	3	3	-0.69	d-D	0.375	0.60
Colorado à Lee Ferry, AZ	-16	12	-12	8	1	20	4	4	-0.07	d-D	0.8	0.03
Missouri à Garrison, ND	-12	11	-9	9	4	18	4	3	0.03	s-S	0.8	0.01
Columbia nr Quincy, OR	-7	10	-5	8	0	13	4	4	-0.21	s-D	0.775	0.18
Pecos à Pecos, TX	-99	1259	-76	622	1	835	5	10	-0.41	s-D	0.775	0.09
Missouri à Nebraska City, NE	-23	14	-5	7	1	12	5	7	-0.24	d-D	0.775	0.15
Gunnison nr Gd Junction, CO	-61	43	-8	25	4	33	6	10	-0.52	s-D	0.725	0.30
Colorado nr Cisco, UT	-45	49	-14	30	9	44	6	12	-0.53	d-D	0.7	0.33
Snake à Snake, ID	-1	17	3	13	8	9	6	7	-0.14	d-D	0.725	0.24
Oise à Mery, France	-11	10	-6	8	4	13	7	7	-0.19	s-D	0.75	0.30
Green à Green, UT	-13	19	-4	14	7	18	7	11	-0.40	d-D	0.55	0.50
Marne à Neuilly, France	-6	5	-4	3	0	7	7	8	-0.05	d-D	0.65	0.22
Delaware à Trenton, NJ	-61	26	-7	15	7	21	7	11	-0.30	d-D	0.7	0.18
Clackamas à Estacada, OR	-99	20	-31	14	1	45	8	10	-0.18	d-D	0.725	0.24
N Santiam à Mehama, OR	-36	11	-6	8	3	14	8	9	-0.20	d-D	0.7	0.34
Peace à Zolfo Springs, FL	-99	33	-34	18	7	52	9	14	-0.35	d-D	0.65	0.32
Arkansas nr Avondale, CO	-53	38	-11	24	10	35	9	11	-0.26	d-D	0.725	0.18
Arkansas à Granite, CO	-42	26	-1	22	11	24	9	12	-0.21	d-D	0.7	0.17
Dolores nr Cisco, UT	-99	251	-80	128	66	292	9	22	-0.64	d-D	0.525	0.20
Sun nr Vaughn, MT	-19	38	-11	22	5	33	10	15	-0.30	d-D	0.725	0.24
Duchesne à Duchesne, UT	-59	62	-12	35	12	46	10	18	-0.41	d-D	0.525	0.22
San Joaquin à San Joaquin, CA	-99	146	-20	85	8	105	10	20	-0.52	d-D	0.65	0.26
Arkansas à Ralston, OK	-99	61	-50	38	3	89	10	24	-0.41	c-D	0.325	0.23
NF Ninnescan, KS	-100	18	-45	8	-3	53	10	21	-0.34	c-D	0.45	0.40
San Juan nr Bluff, UT	-99	58	-36	33	0	69	11	8	-0.24	d-D	0.65	0.09
Brandywine à Chadds Ford, PA	-77	51	-21	17	-1	38	11	15	-0.19	d-D	0.65	0.09
Seine à Choisy, France	-5	5	-4	3	0	7	11	16	-0.21	c-D	0.7	0.23
Potomac nr. Wash, DC, MA	-65	36	-10	25	9	35	11	16	-0.21	d-D	0.5	0.21
North Canadian à Britton, OK	-35	79	-23	47	-1	70	12	18	0.03	c-D	0.3	0.08
North Canadian nr Yukon, OK	-24	93	-14	23	-3	37	13	19	-0.10	s-D	0.275	0.09
Jackson à Falling Spring, VA	-99	29	-37	17	-1	53	14	18	-0.16	d-D	0.7	0.08
S F Shenandoah à Front Royal, VA	75	27	-45	12	3	57	14	17	-0.17	d-D	0.575	0.12
Virgin à Littlefield, AZ	-97	75	-64	56	-6	120	14	20	-0.39	d-D	0.575	0.21
Arkansas à Las Animas, CO	-95	117	-90	52	9	142	16	25	-0.33	d-D	0.375	0.35
Wichita nr Charlie, TX	-99	33	-43	20	-1	64	16	21	-0.31	d-D	0.45	0.28
Jacksongath	-16	16	-5	9	1	14	17	18	-0.04	d-S	0.45	0.21
North wichita à Truscott, TX	-99	117	-91	52	9	143	17	48	-0.48	d-D	0.3	0.20
North wichita à paducah, TX	-100	125	-80	32	-8	122	18	48	-0.45	d-D	0.7	0.23
Wichita à Wichita Falls, TX	-100	43	-89	26	-4	115	18	28	-0.37	d-D	0.375	0.30
Rappahannock à Remington, VA	-26	31	-13	13	1	26	18	20	-0.04	d-D	0.45	0.04
Canadian à amarillo, TX	-100	89	-89	36	-36	125	19	35	-0.41	c-D	0.05	0.25
Medina à San Antonio, TX	-96	48	-86	11	-3	97	19	32	-0.24	d-D	0.675	0.24
Bird C nr Catoosa, OK	-73	27	-28	15	-1	43	19	24	-0.12	d-D	0.325	0.15
Sheyenne à Lisbon, ND	75	33	-17	17	8	34	22	27	-0.12	d-D	0.525	0.22
Meherrin à Emporia, VA	-391	142	-42	69	-3	111	23	22	-0.15	s-S	0.375	0.06
Knife à Hazen, ND	-100	90	-99	49	8	148	24	48	-0.25	d-D	0.375	0.29
Redwood nr Burkburnett, TX	-99	82	-90	35	6	125	27	37	-0.30	d-D	0.25	0.18

Même s'ils restent relativement faibles, les r^2 sont améliorés par rapport à la méthode HS, mais ne sont pas corrélés avec les incertitudes générées par HSM. L'influence du BFI est nulle sur les biais et les imprécisions. L'apport du module quadratique permet donc, comme dans le cas des MES, de s'affranchir de l'influence de celui-ci.

5.2.6 Erreurs annuelles sur les flux annuels de SDT par HSM pour deux rivières contrastées

A l'échelle annuelle, pour deux stations contrastées (Figure 5-14) : la rivière Gunisson à Grand Junction ($M_{2\%} = 6\%$ et $BFI=0.7$) et la rivière Redwood à Burkburnett ($M_{2\%} = 27\%$ et $BFI=0.3$), la dispersion des erreurs varie de -40% à 60% selon les années. Les flux sont également sous ou surestimés sans relation évidente avec les caractéristiques hydrologiques d'une année particulière. Dans le cas de la station Redwood, les tendances sont similaires mais peuvent atteindre des valeurs entre -100% et 80% dues à la forte variabilité hydrologique et hydrochimique entre années.

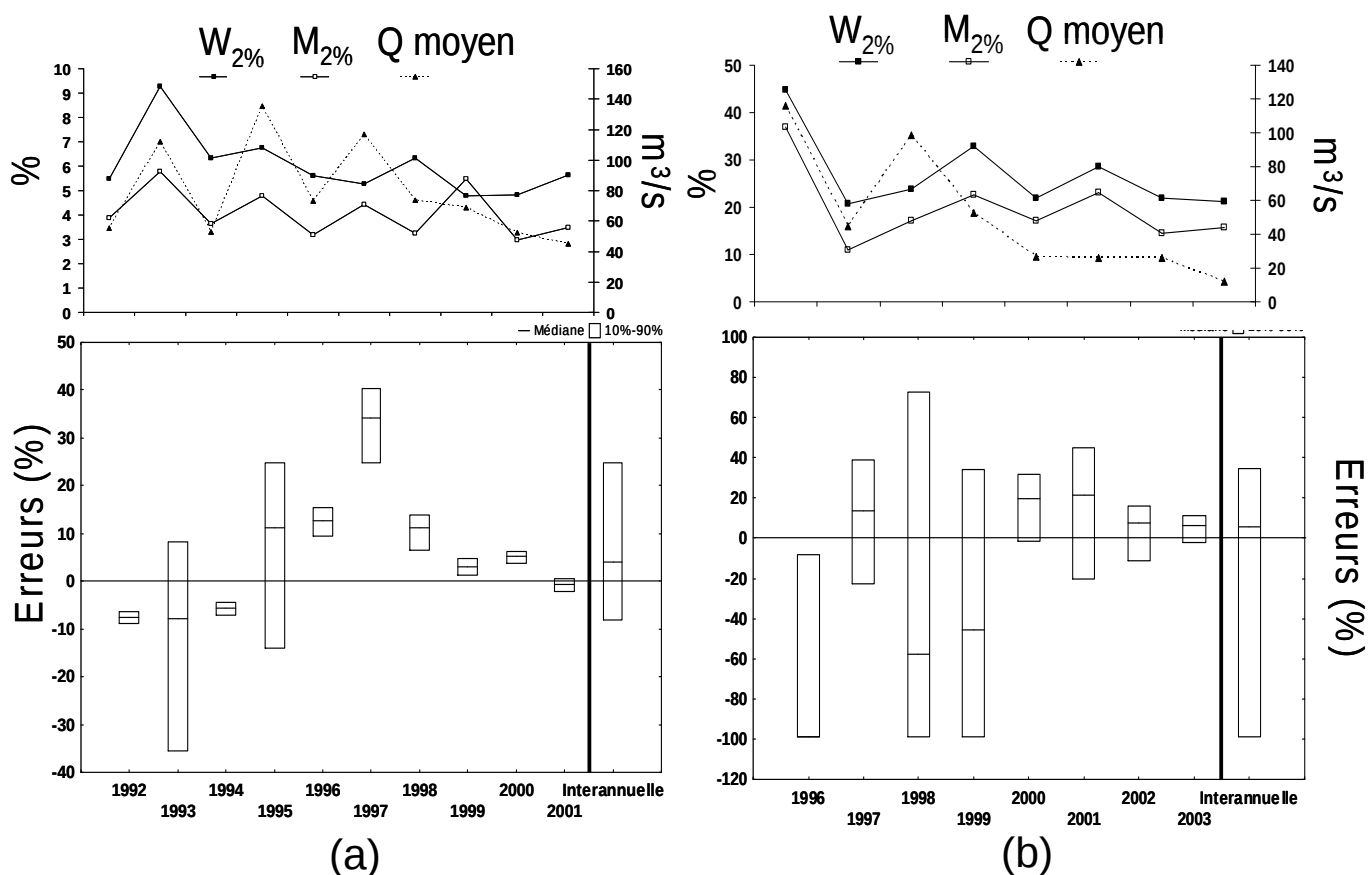


Figure 5-14: Distribution des erreurs annuelles sur le flux annuel de SDT par la méthode HSM à un intervalle d'échantillonnage mensuel pour deux stations contrastées, a) Gunisson à Grand Junction, CO (échelle de -40% à 40%) ; b) Redwood à Burkburnett, TX (échelle de -120% à 100%).

Par rapport à HS, on peut donc ainsi estimer que HSM permet un meilleur ajustement sur les forts débits pour les éléments qui se concentrent lors d'une augmentation du ruissellement (Nutriments totaux et MES). Dans le cas où le paramètre se dilue et où la source résulte surtout du débit de base

donc d'un approvisionnement par les nappes, les flux peuvent être non biaisés mais avec des niveaux d'imprécisions supérieures aux autres méthodes.

Rappelons que, dans ce travail, cette méthode a initialement été développée pour estimer les flux de MES d'où la dépendance au ruissellement. Il serait intéressant par la suite de tester une méthode intégrant également une dépendance des concentrations par rapport au débit de base, notamment pour les SDT.

Des deux méthodes de séparation d'hydrogramme testées, HSM apparaît comme la plus performante et sera donc la seule à être traitée par la suite afin de déterminer l'impact de différents descripteurs de la variabilité et de l'intervalle d'échantillonnage.

5.3 Relation avec les indicateurs de variabilité

A l'instar des chapitres 3 et 4, les descripteurs testés sont ici le $M_{2\%}$ (Figure 5-15), $W_{2\%}$ (Figure 5-16) et b_{50sup} (Figure 5-17) ainsi que les types des relations C-Q (Figure 5-18) définis à la section 1-3. Leurs relations avec le biais et l'imprécision générés par la méthode de séparation d'hydrogramme modifiée (HSM) sont analysées pour les quatre types de matériaux à un intervalle d'échantillonnage mensuel.

5.3.1 Indicateur de durée des flux de matière ($M_{2\%}$)

Les incertitudes engendrées par HSM (biais et imprécisions) pour les quatre types de matériaux sont reliées à l'indicateur de durée des flux de matière $M_{2\%}$.

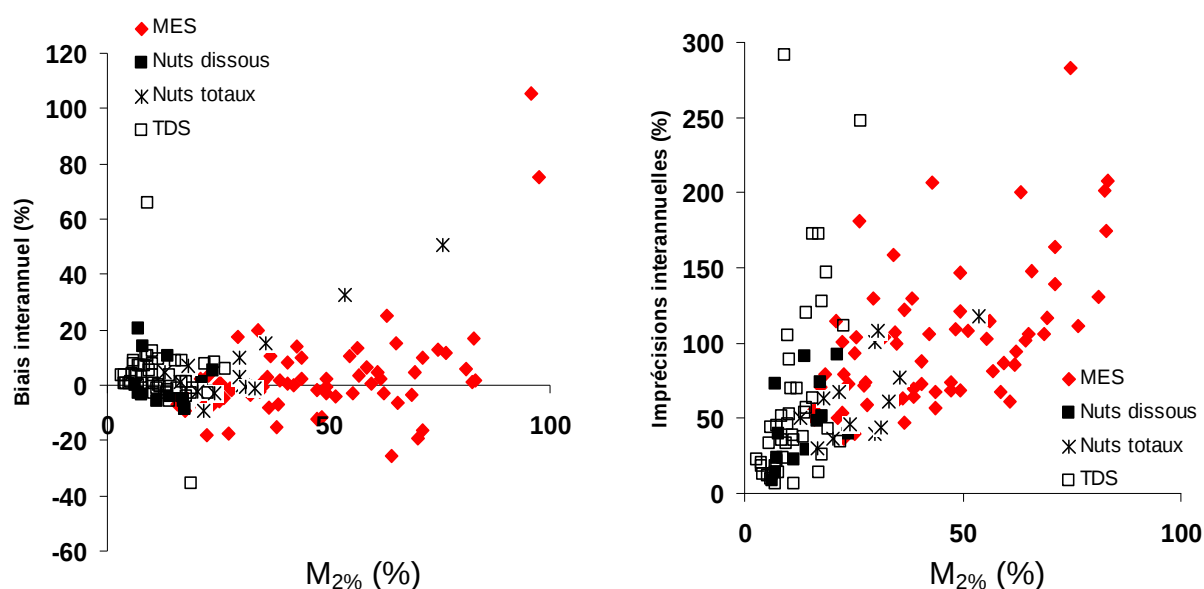


Figure 5-15 : Biais et imprécisions interannuels pour tous les types de matériaux, générés par la méthode HSM à un intervalle d'échantillonnage mensuel en fonction du $M_{2\%}$

Les biais générés par HSM à un intervalle d'échantillonnage mensuel ne sont pas influencés par le $M_{2\%}$ (Figure 5-15). Ils sont généralement compris entre -20% et 20% quel que soit le type de matériaux. Un nombre limité de stations génère des incertitudes très fortes car elles sont caractérisées par des conditions vraiment «extrêmes» de variabilité du flux de matière $M_{2\%}>95\%$ du flux ou des concentrations ($b_{50sup} < -0.6$).

Les imprécisions générées par HSM augmentent avec le $M_{2\%}$. Cette tendance est surtout marquée pour les flux de MES et de nutriments totaux et est moins évidente pour les SDT et les nutriments dissous.

L'indicateur $M_{2\%}$ ne semble pas être le plus performant pour expliquer les biais générés par HSM. Ceci est un avantage pour cette méthode car elle est utilisable quelle que soit la variabilité de la station. Par contre cet indicateur semble performant pour comprendre la dispersion des erreurs générées par cette méthode. Comme dans les chapitres précédents, des indicateurs disponibles à partir d'un suivi discret des concentrations (b_{50sup}) et des débits en continu ($W_{2\%}$) sont ensuite testés.

5.3.2 Indicateur de durée des flux d'eau ($W_{2\%}$)

Les résultats sont ici similaires à ceux observés pour $M_{2\%}$. Les biais ne sont pas reliés au $W_{2\%}$ (Figure 5-16) qui n'apparaît donc pas comme un facteur explicatif pour ce type de méthode. En revanche les imprécisions augmentent avec des valeurs de $W_{2\%}$ croissantes. A l'inverse de $M_{2\%}$, cette tendance se remarque quel que soit le type de matériaux.

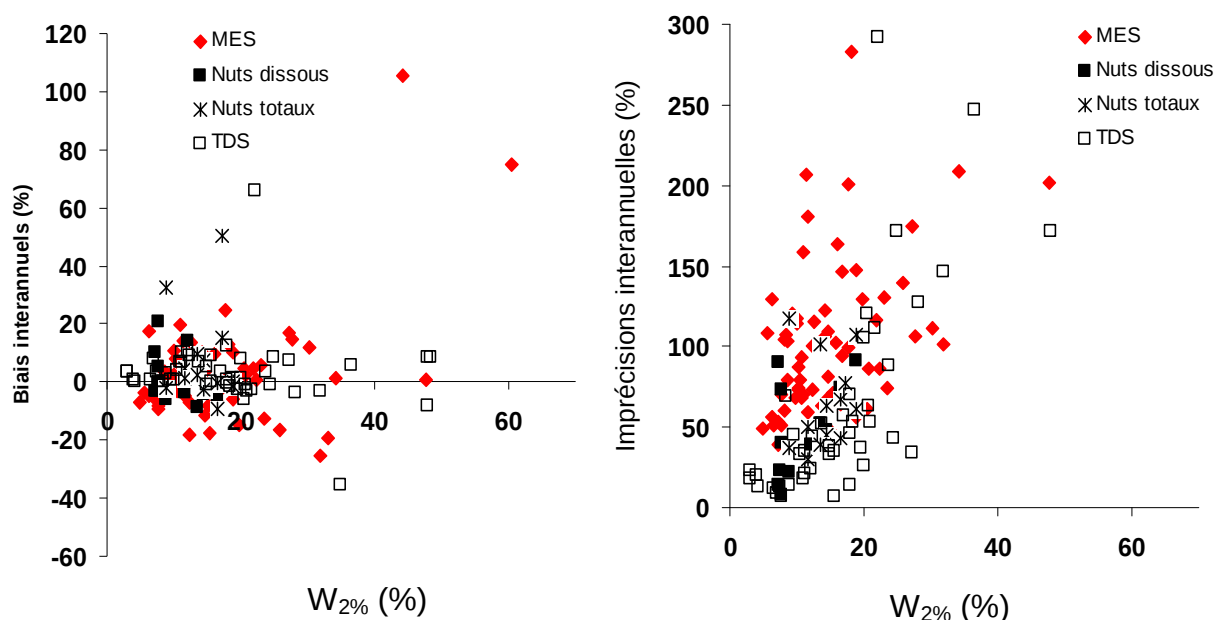


Figure 5-16 : Biais et imprécisions interannuels pour tous les types de matériaux générés par la méthode HSM à un intervalle d'échantillonnage mensuel en fonction du $W_{2\%}$

L'indicateur $W_{2\%}$ n'apparaît donc pas comme discriminant dans la compréhension des biais générés par HSM. La variabilité du flux d'eau n'a donc pas ou peu d'influence sur les biais. Par contre une

variabilité du flux d'eau élevée explique des valeurs d'imprécisions fortes. Reste à savoir si la variabilité des concentrations peut expliquer les incertitudes générées par cette méthode.

5.3.3 Indicateur de variabilité hydrochimique (b_{50sup})

Les biais générés par HSM à un intervalle d'échantillonnage mensuel ne sont pas corrélés par l'indicateur b_{50sup} (Figure 5-17). Le fait que les matériaux soient dilués, stables ou concentrés pour les débits les plus forts, génère des incertitudes comprises généralement entre -20 et 20%. Les imprécisions sont quant à elles influencées par le b_{50sup} . Comme pour $M_{2\%}$, cette tendance semble plus marquée pour les MES et les nutriments totaux que pour les SDT et les nutriments dissous.

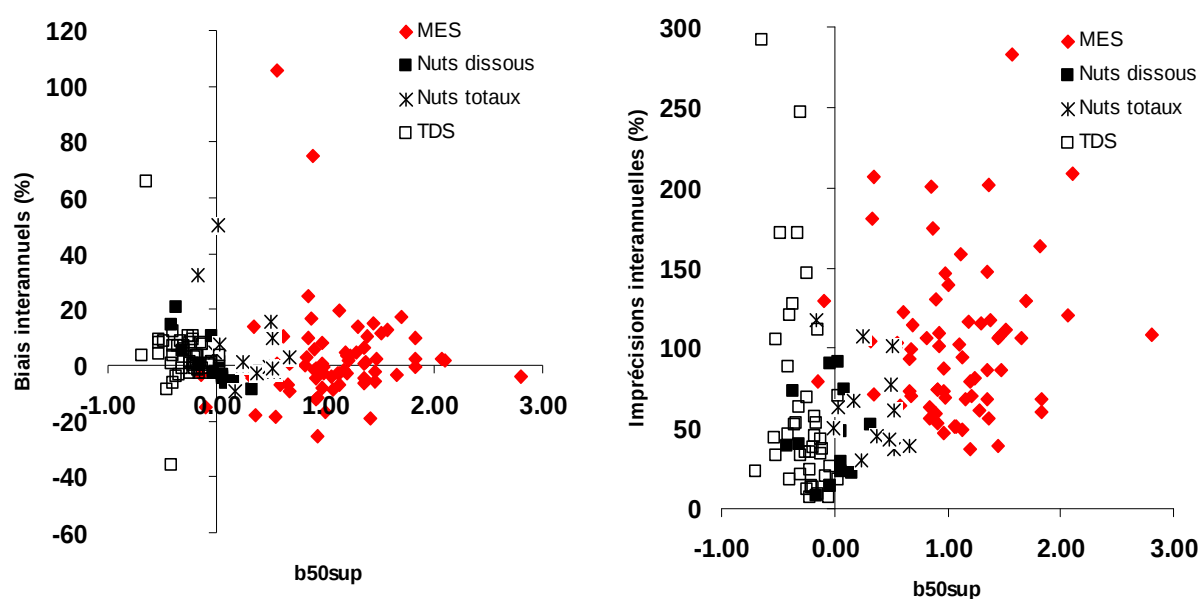


Figure 5-17 : Biais et imprécisions interannuels pour tous les types de matériaux générés par la méthode HSM à un intervalle d'échantillonnage mensuel en fonction du b_{50sup}

Pour conclure, en ce qui concerne le biais, il ne semble pas y avoir de lien avec les descripteurs de variabilité. Quel que soit l'indicateur et le type de matériaux, les erreurs interannuelles sont faibles. Les biais générés par HSM ne dépendraient donc pas de la variabilité hydrologique et hydrochimique. A l'exception de quelques stations MES et SDT, cette méthode apparaît utilisable quelles que soient les caractéristiques de la station. A l'inverse, les imprécisions semblent corrélées de la même manière avec les trois indicateurs : les imprécisions augmentent lorsque la variabilité est importante. Cette méthode génère donc des biais faibles quelle que soit la variabilité de la station mais la dispersion des erreurs interannuelles en est dépendante. Le type de relation C-Q est donc testé par la suite pour déterminer quel facteur est susceptible de contrôler les biais générés par cette méthode.

5.3.4 Influence des types de relation C-Q

La figure 5-18 représente les biais et les imprécisions interannuelles en fonction des types de relation C-Q pour un intervalle d'échantillonnage mensuel. Quel que soit le type, la médiane des biais est très faible (comprise entre -10% et 10%). Pour deux types, c-D et d-S, les dispersions des biais sont plus importantes : -35% et 60% respectivement. Les médianes des imprécisions sont similaires pour tous les types, mais elles sont élevées, entre 50% et 100%, les dispersions des imprécisions les plus fortes se retrouvant pour les types d-S et s-D. Les dispersions fortes pour ces types, aussi bien sur le biais que l'imprécision, sont le fait d'une station par type: la rivière Canadian à Amarillo pour le biais sur le type c-D ; la rivière Grand à Painesville pour les imprécisions et le biais sur le type d-S (orthophosphate) qui est très mal estimé par le modèle avec un r^2 très faible ($r^2=0.25$) par rapport aux autres stations de même type; la rivière Pecos à Pecos pour les imprécisions sur le type s-D qui présente une variabilité hydrochimique importante ($b_{50sup}=-0.41$). Ce n'est donc pas le type de relation C-Q qui influence les incertitudes générées par la méthode HSM.

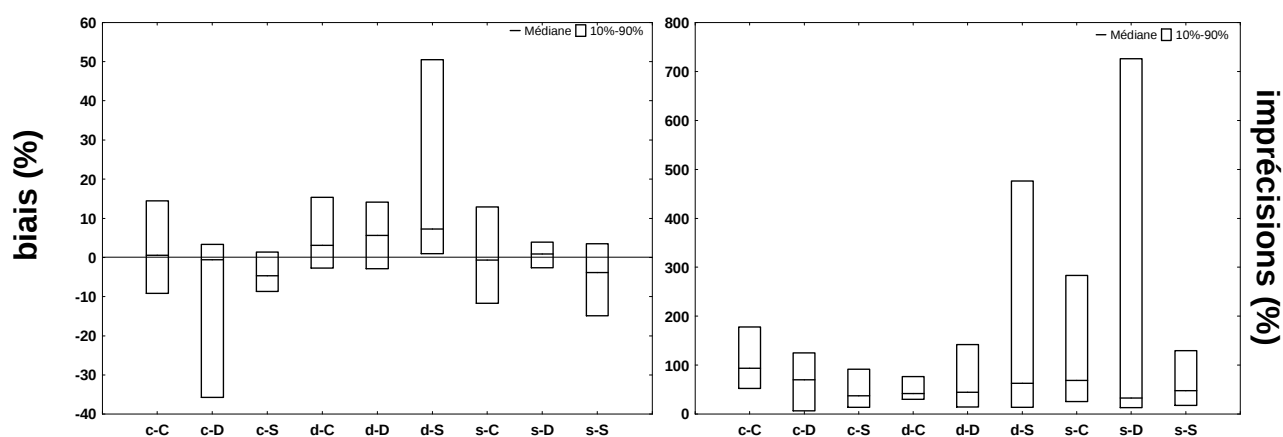


Figure 5-18 : Distribution des biais et des imprécisions interannuels générés par la méthode HSM à un intervalle d'échantillonnage mensuel pour l'ensemble des stations et des matériaux en fonction des types de relation C-Q.

Cette méthode ne semble pas ou peu influencée par la variabilité hydrologique, la variabilité des concentrations et le type de relation C-Q. Elle pourrait donc être utilisable dans toutes les conditions mais génère des imprécisions interannuelles élevées (Tableau 5-7). La réduction de l'intervalle d'échantillonnage pourrait permettre de réduire cette imprécision.

Tableau 5-7: Récapitulatif de l'influence des types de relation C-Q sur les incertitudes générées par la méthode HSM

HSM		d-D	d-S	d-C	s-S	s-D	s-C	c-S	c-D	c-C
	Biais	+	+/-	+	+	++	++	+	+/-	+
	Imprécisions	-	--	-	-	-	--	-	-	-

5.4 Influence de l'intervalle d'échantillonnage sur l'estimation des flux par les méthodes HS et HSM

Des intervalles d'échantillonnages de 3 à 30 jours ont été testés sur l'estimation du flux de MES. La figure 5-19 présente la médiane des biais et des imprécisions pour toutes les stations MES confondues et pour chaque intervalle. On observe le même comportement qu'avec les méthodes de régression. Les stations étant confondues, l'allure des courbes ont tendance à être lissées, les erreurs interannuelles pouvant se compenser d'une station à une autre. On peut cependant remarquer que l'influence de l'intervalle d'échantillonnage se manifeste en dessous de 5 jours pour les biais et les imprécisions. On peut également remarquer que l'estimation n'est généralement pas biaisée pour les MES par la méthode de séparation d'hydrogramme modifié (HSM) quel que soit l'intervalle. Pour la méthode de séparation d'hydrogramme (HS), l'estimation est fortement biaisée quelle que soit la fréquence et chute ensuite linéairement en deçà d'un intervalle de 5 jours. Pour les imprécisions, elle diminue faiblement entre 30 et 5 jours, puis pour une fréquence de 3 jours diminue linéairement et passe sous les 60%. Ceci est une conclusion générale ne prenant pas en compte la variabilité hydrologique et hydrochimique des stations.

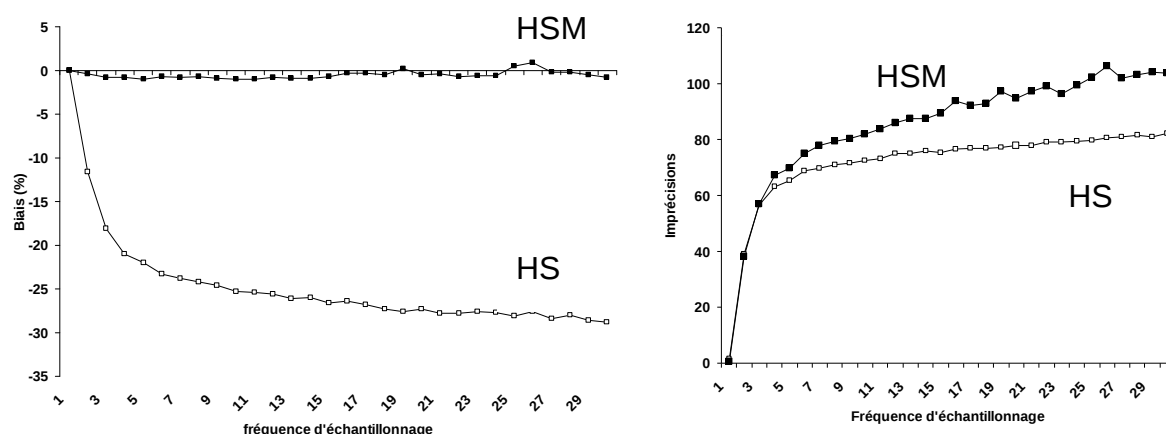


Figure 5-19: Distribution de la médiane des biais et des imprécisions interannuels sur les flux de MES par les méthodes HS et HSM en fonction de l'intervalle d'échantillonnage.

Les biais et imprécisions interannuels de deux stations contrastées ont donc été testés en fonction de l'intervalle d'échantillonnage (Figure 5-20). Même si les courbes sont un peu plus bruitées que sur la figure 5-19, les tendances restent les mêmes. Pour les deux méthodes et quelles que soient les caractéristiques de la station, il faut arriver à des intervalles inférieurs à 5 jours pour diminuer le biais et l'imprécision. La variabilité hydrologique des stations n'a donc pas d'effet sur l'intervalle d'échantillonnage. Seulement, comme les imprécisions sont plus fortes pour une variabilité plus importante, on a le même niveau d'imprécision pour la Marne à un intervalle de 30 jours que pour la rivière Mad à Arcata à un intervalle de 4 jours.

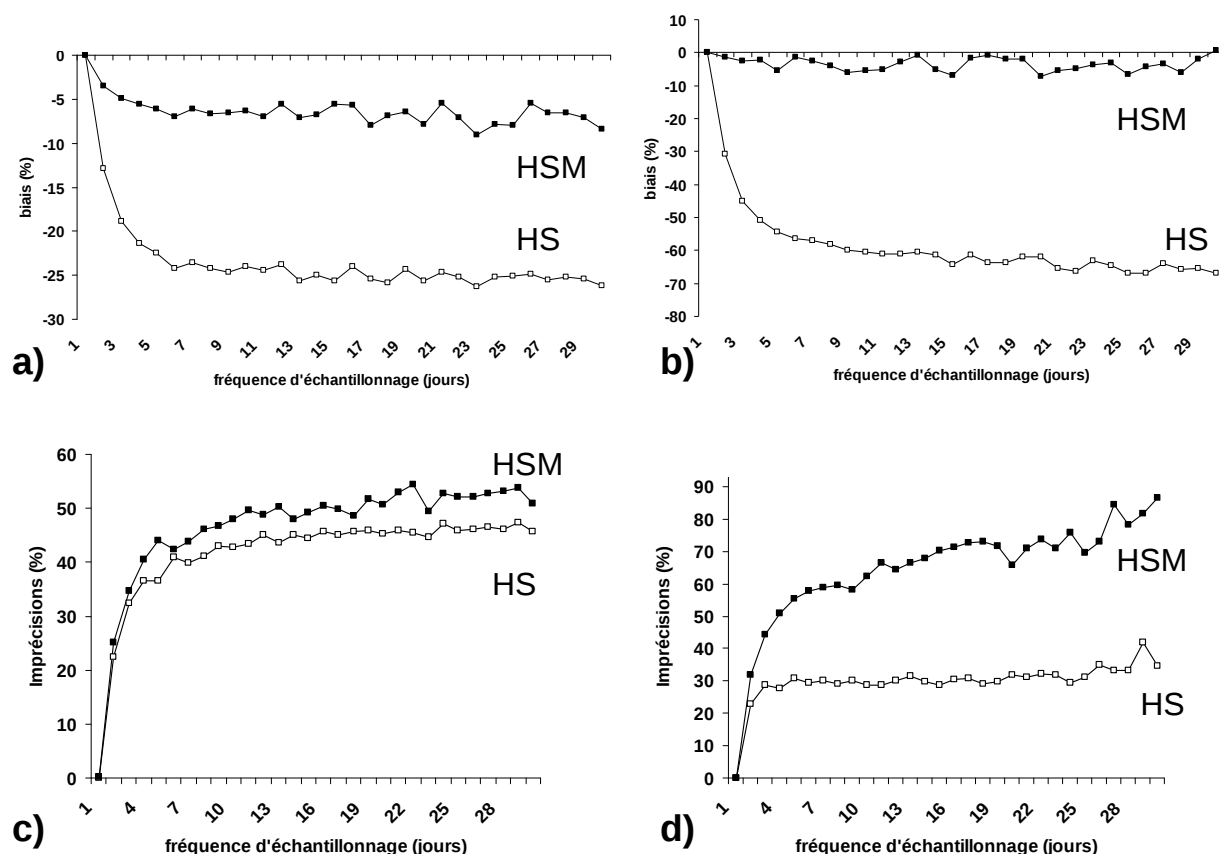


Figure 5-20: Distribution des biais interannuels sur l'estimation du flux annuel de MES pour deux stations contrastées par les méthodes HS et HSM à un intervalle d'échantillonnage mensuel : a et c) rivière Seine à Choisy, b et d) rivière Mad à Arcata.

5.5 Usage optimal des méthodes basées sur la séparation d'hydrogramme (HS, HSM)

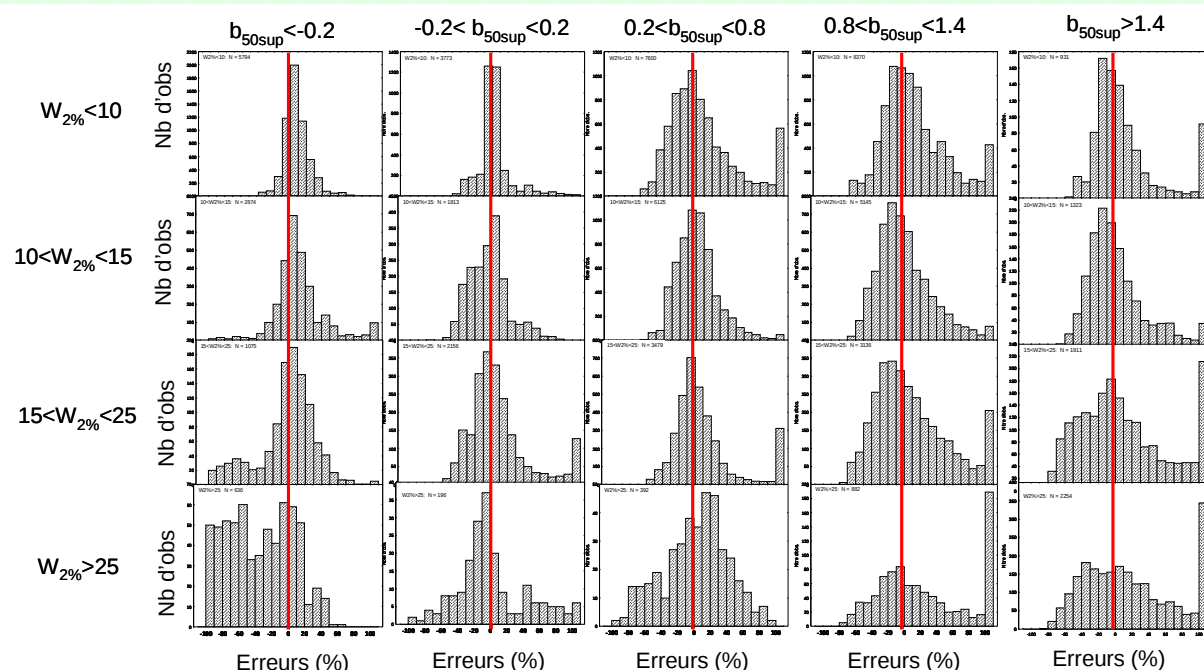
Les conditions d'utilisation optimale de la méthode de séparation d'hydrogramme (HS) et de la méthode de séparation d'hydrogramme modifié (HSM) sont définies dans le tableau 5-8. On s'affranchit ici de la nature chimique du composé pour ne retenir que sa nature statistique. Les conditions d'utilisation sont alors définies en fonction de descripteurs de variabilités hydrologique et de concentrations testés précédemment à savoir le $W_{2\%}$ et le b_{50sup} . Les méthodes sont ici recommandées pour un intervalle d'échantillonnage mensuel noté entre parenthèses. Le tableau 5-8 a donc été défini à partir des incertitudes interannuelles (biais interannuels et moyenne des imprécisions annuelles). Les méthodes sont considérées comme recommandables pour des biais interannuels inférieurs à $\pm 10\%$ et des imprécisions inférieures à $\pm 30\%$.

Tableau 5-8: Condition d'utilisation des méthodes HS et HSM en fonction des indicateurs de variabilité $W_{2\%}$ et b_{50sup} (30, 15, 7, 3 = intervalle d'échantillonnage acceptable en jours)

	$b_{50sup} < -0.2$	$-0.2 < b_{50sup} < 0.2$	$0.2 < b_{50sup} < 0.8$	$0.8 < b_{50sup} < 1.4$	$b_{50sup} > 1.4$
$W_{2\%} < 10$	HS (30) HSM (30)	HS (30) HSM (30)	HSM (30)	HSM (30)	HSM (30)
$10 < W_{2\%} < 15$	HSM (30)	HSM (30)	HSM (30)	HSM (30)	HSM (30)
$15 < W_{2\%} < 25$	HSM (30)	HSM (30)	HSM (30)	HSM (30)	HSM (30)
$W_{2\%} > 25$	HSM (30)	Non documenté	Non documenté	HSM (3)	HSM (3)

Deux conditions du tableau ne sont pas documentées, aucune méthode n'est donc recommandée. Mais l'on peut penser qu'il existe une continuité dans les méthodes proposées. Pour des variabilités hydrologiques et hydrochimiques faibles ($b_{50sup} < 0.2$ et $W_{2\%} < 10$), toutes les méthodes sont applicables. Mais lorsque les conditions de $W_{2\%}$ et b_{50sup} augmentent, seule la méthode modifiée est utilisable. Dans les cas vraiment extrêmes, aucune méthode n'est sélectionnable, à part en réduisant l'intervalle d'échantillonnage à 3 jours.

Cette matrice a été construite sur la base des erreurs interannuelles, mais nous avons vu dans les paragraphes précédents qu'il peut exister des différences entre les erreurs annuelles et les erreurs interannuelles. La distribution des erreurs annuelles est donc représentée en fonction des deux mêmes descripteurs pour la méthode HSM (Figure 5-21).

Figure 5-21: Distribution des erreurs annuelles générées par la méthode HSM à un intervalle d'échantillonnage mensuel en fonction des classes de $W_{2\%}$ et b_{50sup}

Les résultats confirment ceux obtenus avec les erreurs interannuelles. Dans les conditions extrêmes ($W_{2\%} > 25$ et $b_{50\text{sup}} > 0.8$) cette méthode n'est pas utilisable à une fréquence mensuelle avec une distribution des erreurs très étalée qui reste cependant la meilleure de toutes celles testées. On peut également remarquer que les erreurs sont souvent comprises entre -20% et 20% et que plus les conditions augmentent (variabilité hydrologique et hydrochimique/sédimentologique), plus la distribution a tendance à être étalée tout en restant centrée sur 0. La dernière classe de chaque condition regroupe toutes les erreurs de la distribution qui sont supérieures à 100%.

6 Synthèse comparative des méthodes de calculs

Les chapitres précédents ont montré les performances de plusieurs méthodes de calcul basées sur les moyennes, les régressions linéaires (intégrales et segmentées) et l'approche de séparation d'hydrogramme suivant les différents constituants étudiés et plusieurs indicateurs de variabilité. Ce chapitre présente dans un premier temps la comparaison de leurs performances afin de choisir leurs domaines d'application optimale. Dans un second temps, nous avons testé l'utilisation de la méthode basée sur la distribution statistique des concentrations (Mailhot et al, 2008, description dans le paragraphe 2.1.4.5.) sur la base d'un échantillon plus réduit de 25 sites sélectionnés.

Nous présentons ici les principaux résultats, pour plus de précisions, le lecteur peut se référer aux deux articles «Optimal methods for annual riverine flux reporting from infrequent sampling » et «Load estimation method using distributions with covariates : a comparison with commonly used estimation methods » présentés dans l'annexe 4

Enfin, compte tenu de ces résultats, nous présenterons les bases d'un système expert permettant de choisir la fréquence d'échantillonnage optimale pour une méthode donnée ou alors la méthode de calcul pour une fréquence d'échantillonnage donnée. Ceci dans le but d'établir un système expert d'aide à la décision.

Afin de comparer les performances des méthodes sur une période avec une variabilité hydrologique contrastée, des suivis de surveillance de 10 ans (± 2 ans) ont été sélectionnés. Les stations avec 20 ans de données journalières ou plus ont été divisées en deux jeux de données de 10 ans. Ainsi la base de données utilisée pour comparer les performances des méthodes de calculs est constituée de i) 21 stations avec huit à neuf ans de données ; ii) 41 stations avec 10 ans de données ; iii) 23 stations dont les données sont divisées en deux à quatre jeux de données. L'ensemble forme une base composée de 120 jeux de données de 8 à 10 ans représentant 1200 années-stations

Les biais et les imprécisions sur les flux sont déterminés pour chaque méthode de calcul à toutes les stations, à partir des simulations de suivis discrets à différentes fréquences (3 à 30 jours). La distribution des erreurs est ensuite analysée pour chaque méthode sur la base de l'exposant tronqué (b_{50sup}) de la régression C-Q et l'indicateur de durée du flux d'eau en 2% du temps ($W_{2\%}$).

6.1 Comparaison des performances de six méthodes de calculs

Les performances des méthodes de calculs des flux sont présentées ici à travers une analyse classique pour chaque méthode par types de matériaux : sels dissous totaux (SDT), nutriments dissous (NH_4 , NO_3 , PO_4) ; nutriments totaux (Ptot et TKN) ; matière en suspension (MES). (Figure 6.1)

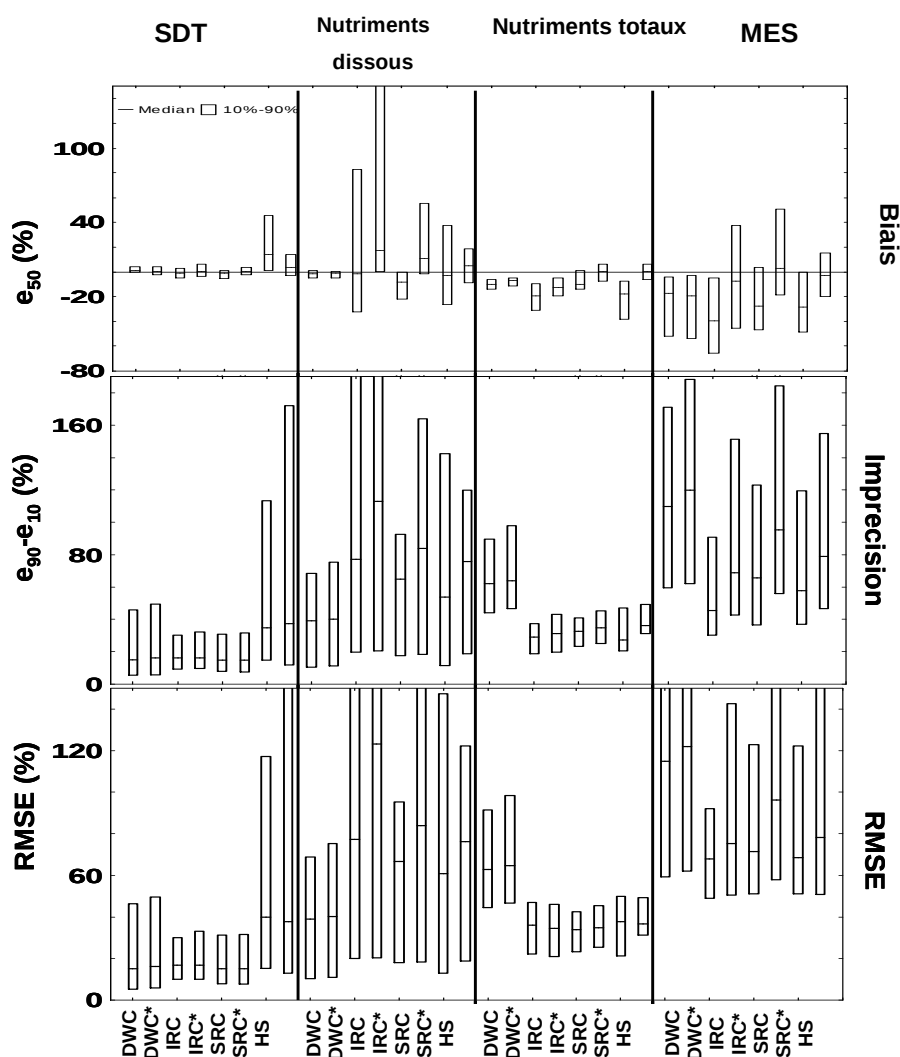


Figure 6-1 : Distribution comparée des incertitudes interannuelles-interstations, pour quatre types de matériaux fluviaux, à une fréquence mensuelle, pour huit méthodes de calculs : a) biais = e_{50} ; b) imprécisions = $e_{90} - e_{10}$; c) Erreur quadratique moyenne (RMSE)

6.1.1 Sels dissous totaux

Les biais sur l'estimation des flux sont limités de -2% à 10% par la méthode des concentrations moyennes pondérées (DWC). Le biais le plus fort est observé pour la rivière Redwood (USA, Californie) qui possède la variabilité hydrologique la plus élevée ($W_{2\%} > 37\%$) et des gammes de concentrations journalières entre 3100 et 5800 $\mu\text{S.cm}^{-1}$. La médiane des imprécisions interannuelles est aussi limitée (20%). La dispersion des imprécisions interannuelles varie entre 5% et 50%.

Avec la méthode de régression intégrale (IRC), les biais sur les estimations des flux sont très limités et la correction de Ferguson (IRC*) ne semble pas améliorer les performances. La plupart des régressions C-Q sont robustes ($r^2 > 0.5$), permettant ainsi une estimation fiable des flux même si les concentrations et les débits sont variables comme pour la rivière Dolores.

Avec les méthodes de régression segmentée (SRC₅₀ et SRC₅₀*), il n'y a pas d'amélioration des performances par rapport à IRC. La troncature n'est pas nécessaire pour l'estimation des sels dissous totaux.

Les méthodes de séparation d'hydrogramme (HS et HSM) ne sont quant à elle définitivement pas adaptées pour évaluer le flux annuel de SDT.

6.1.2 Nutriments dissous

Avec la méthode DWC, les biais sont bas (-6% à 1%) bien que les imprécisions varient de 7% pour les nitrates sur la Seine à Choisy jusqu'à 80% pour le phosphore dissous pour la rivière Sandusky à Fremont (USA, Ohio). Les flux de nutriments dissous avec la méthode IRC ont tendance à être fortement biaisés de -32% à 81%. Les relations C-Q sont souvent non linéaires avec des inflexions marquées en « U » (type d-C) ou en chevron (type c-D). Pour les types (c-S) concentrés-stables, la correction de Ferguson (IRC*) génère de forte surestimation. Les méthodes IRC et IRC* ne doivent pas être utilisées pour l'estimation du flux de nutriments dissous. La troncature permet de diminuer le biais (de 10% à 100%) et l'imprécision. Cependant en comparaison, les méthodes basées sur les moyennes (DWC, DWC*) sont plus performantes que les méthodes de régressions segmentées. L'estimation des flux par les méthodes HS et HSM sont moins performantes que les méthodes DWC et DWC* mais reste meilleure en terme de biais que les méthodes basées sur les régressions.

6.1.3 Nutriments totaux

Les méthodes DWC et DWC* génèrent des biais négatifs de -15% à -5%. Pour la méthode IRC, les flux sont systématiquement sous-estimés de -41% à -5%. Mais comme les imprécisions sont plus faibles que pour les méthodes basées sur les moyennes, les méthodes IRC et IRC* peuvent être utilisées. Pour les méthodes de régression segmentées, l'estimation de flux de nutriments totaux est meilleure que pour les méthodes de régression intégrale. La méthode segmentée corrigée SRC₅₀* génère les biais les plus bas. La dispersion de l'imprécision est du même ordre de grandeur que

celles des méthodes IRC et IRC*. Au vue des résultats, SRC_{50} et SRC_{50}^* sont plus performantes que DWC, DWC^* , IRC, IRC*.

La méthode HSM génère des résultats équivalents à SRC_{50} qui sont les deux méthodes les plus performantes pour estimer le flux annuel de nutriments totaux. La méthode HS, quant à elle, génère les biais les plus importants et est à exclure pour estimer le flux de nutriments totaux.

6.1.4 Matière en suspension

Avec les méthodes basées sur les moyennes (DWC et DWC^*), les flux sont largement sous-estimés jusqu'à -80%. De plus les imprécisions sont plus fortes que pour les autres types de matériaux. Les méthodes basées sur les moyennes ne sont donc pas adaptées à l'estimation du flux annuel de MES à une fréquence de prélèvement mensuelle. La méthode IRC génère des biais forts de -65% à 1%. Ces biais sont réduits par la correction de Ferguson (-20% à 18%) pour les relations log C- log Q linéaires. Pour des relations de type c-S (exemple de la rivière Paria), l'ajustement est inapproprié et tend à augmenter largement les incertitudes. Dans ces cas, la méthode IRC* n'est pas appropriée. Les imprécisions sont plus fortes avec IRC pour les nutriments totaux et les SDT que pour les autres méthodes. La méthode de régression segmentée ne réduit pas les biais. A l'inverse la méthode SRC_{50}^* est celle qui génère le biais le plus faible de toutes les méthodes de régression. En revanche, les imprécisions pour SRC_{50}^* sont les plus importantes. La méthode HSM génère les biais les plus faibles sur l'estimation des flux de MES mais son imprécision reste forte. La méthode HS apparaît comme non adaptée à l'estimation du flux de MES.

6.2 Performances comparées de la méthode DC

Pour les SDT, les incertitudes sont faibles à l'exception de la moyenne des dispersions annuelles pour la rivière Redwood à Burkburnett, à cause de la forte variabilité des flux d'eau ($W_{2\%} > 20\%$).

L'estimation des flux annuels de nutriments (dissous et/ou totaux) est peu biaisée et relativement précise. Pour les MES, il existe une grande différence sur l'estimation des flux entre les rivières dont le $W_{2\%} < 10\%$, qui est non biaisée et précise et les rivières dont le $W_{2\%} > 10\%$ qui peut être non biaisée et très imprécise.

Comme les imprécisions sont fortes quelles que soient les méthodes pour l'estimation du flux de MES, cet indicateur n'est pas discriminant. La comparaison sera focalisée ici sur l'analyse des biais annuels et interannuels. Les méthodes sont comparées une à une avec la méthode DC, par l'intermédiaire d'un index k. Cet index est calculé pour une année ou une station selon : i) si l'avantage est à la méthode DC, la valeur de +1 est affectée ; ii) si l'avantage est pour les autres méthodes testées, la valeur de -1 est affectée.

Les +1 et -1 sont ensuite sommés pour tous les jeux de données en fonction des biais interannuels. Ceci va définir un index cumulatif de comparaison k. Ainsi une augmentation de k indique que la

méthode DC est la plus performante. A l'inverse, s'il y a une diminution du coefficient alors l'avantage est pour les autres méthodes.

6.2.1 Biais interannuels

La figure 6.2 présente les résultats de l'index cumulatif de comparaison k en fonction du biais interannuel.

La méthode DC est clairement plus performante que IRC* et DWC quelles que soient les valeurs de biais interannuels. Les flux annuels sont globalement mieux estimés par la méthode DC que par la méthode SRC₅₀* et HSM. Cependant la méthode DC est moins performante que HSM pour des valeurs de biais $< 5\%$. Les jeux de données pour lesquels la méthode DC est plus performante correspondent aux stations avec un $W_{2\%} > 20\%$. Ceci suggère que les méthodes DC et HSM, en termes de biais interannuels sont d'une performance équivalente à l'exception des stations à fortes variabilités hydrologiques ($W_{2\%} > 20\%$).

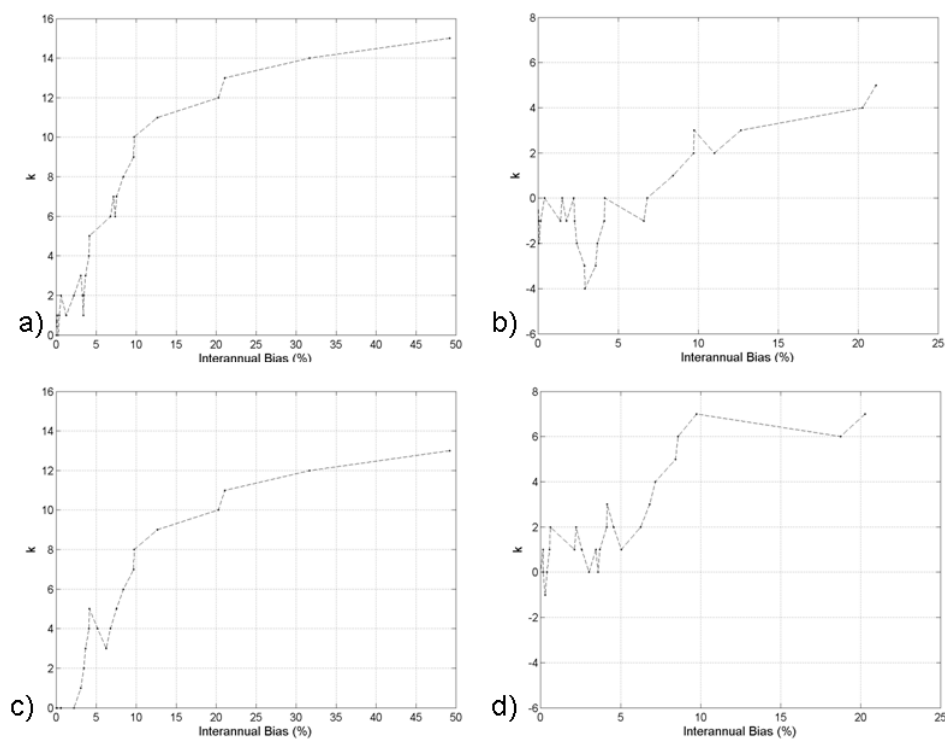


Figure 6-2 : Comparaisons des biais interannuels entre la méthode DC et a) IRC*; b) SRC₅₀*; c) DWC et d) HSM pour tous les jeux de données (échantillonnage mensuel)

6.2.2 Biais annuels

Le même index cumulatif k est calculé pour les biais annuels (équivalent à 248 ans pour 25 jeux de données). La méthode DC est plus performante que la méthode IRC* et SRC₅₀* au niveau des biais annuels.

La méthode DWC génère des biais plus faibles à DC pour des valeurs de biais inférieures à 15%. Ces faibles biais correspondent aux stations avec une faible variabilité ($W_{2\%} < 10\%$ et $b_{50sup} < 0.2$) où une valeur moyenne suffit à estimer correctement les concentrations. En comparaison avec la méthode HSM, pour des valeurs de biais entre 5% et 20%, HSM est largement meilleure que DC. Pour des valeurs $>25\%$, les performances des deux méthodes sont similaires.

La figure 6.3 est construite sur le même principe que les précédentes mais la performance est représentée en fonction des valeurs de $W_{2\%}$ pour les jeux de données sur les MES et en fonction des biais annuels pour les rivières avec un $W_{2\%} > 20\%$ (représentant un total de 80 ans de données). Ainsi pour des $W_{2\%} < 20\%$, HSM génère des biais annuels sur l'estimation des flux de MES plus faibles qu'avec la méthode DC. Pour les stations avec $W_{2\%} > 20\%$, la méthode est cette fois supérieure à HSM.

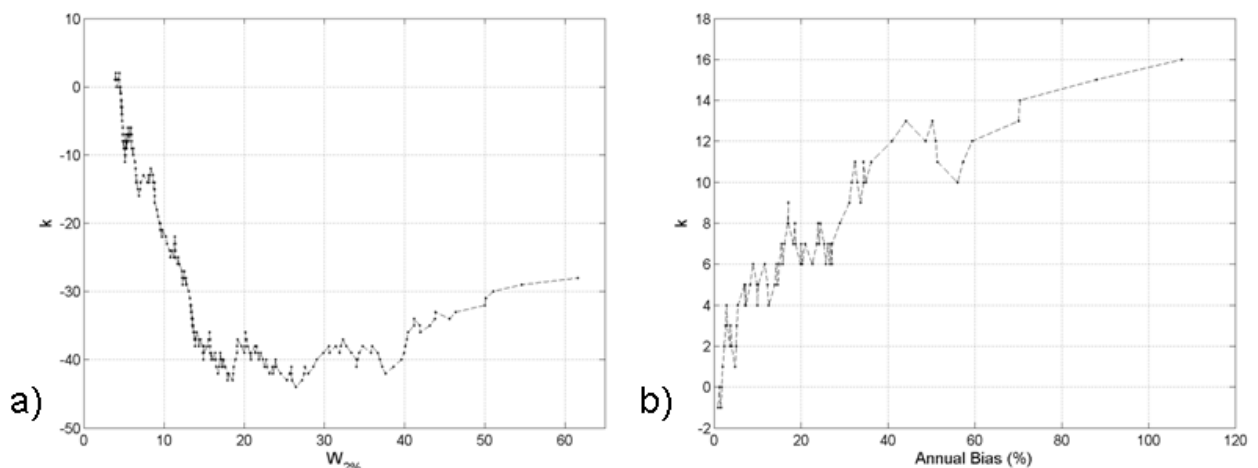


Figure 6-3 : Index cumulative de comparaison k pour les biais annuels (méthodes DC vs. HSM) en fonction du : a) $W_{2\%}$; b) biais annuels pour les stations avec $W_{2\%} > 20\%$ à un échantillonnage mensuel (jeux de données MES)

Toutes les comparaisons entre les méthodes ont été effectuées à une fréquence de prélèvement mensuelle. Cependant la fréquence d'échantillonnage peut avoir un impact sur l'estimation des flux annuels.

6.3 Les bases d'un système expert...

Les performances des méthodes de calculs évaluées précédemment ne sont plus maintenant analysées en fonction du type de matériaux. Les incertitudes sont ainsi regroupées par gamme de $M_{2\%}$, $W_{2\%}$ et b_{50sup} pour tous les matériaux confondus.

6.3.2 Variabilité du flux de matière ($M_{2\%}$)

L'indicateur de durée des flux de matière ($M_{2\%}$) est actuellement le facteur clé qui détermine le biais et l'imprécision sur l'estimation des flux. L'influence du $M_{2\%}$ est ici testée pour les quatre mêmes méthodes et pour cinq classes de $M_{2\%}$, i) $<10\%$; ii) de 10% à 20% ; iii) de 20% à 30% ; iv) de 30% à 50% ; v) $>50\%$ (Figure 6.4).

Les biais sur les flux annuels par DWC sont directement liés à l'indicateur de durée $M_{2\%}$. Pour des $M_{2\%} < 10\%$, les biais sont quasi nuls et augmentent avec le $M_{2\%}$. La même remarque peut être faite pour IRC* mais avec des dispersions plus importantes. Pour SRC₅₀*, la médiane des biais est également nulle mais la dispersion à l'intérieur de chaque classe est très importante de -10% à 90% pour des $M_{2\%} > 50\%$. Pour HSM, les biais ne sont pas reliés au $M_{2\%}$. Pour toutes les méthodes testées, les imprécisions augmentent avec le $M_{2\%}$, particulièrement DWC et SRC₅₀*. $M_{2\%}$ ne peut pas être obtenu à partir d'un suivi discret, cependant il peut être estimé avec un bon niveau de confiance par $W_{2\%}$ et b_{50sup} (Moatar *et al.*, 2010).

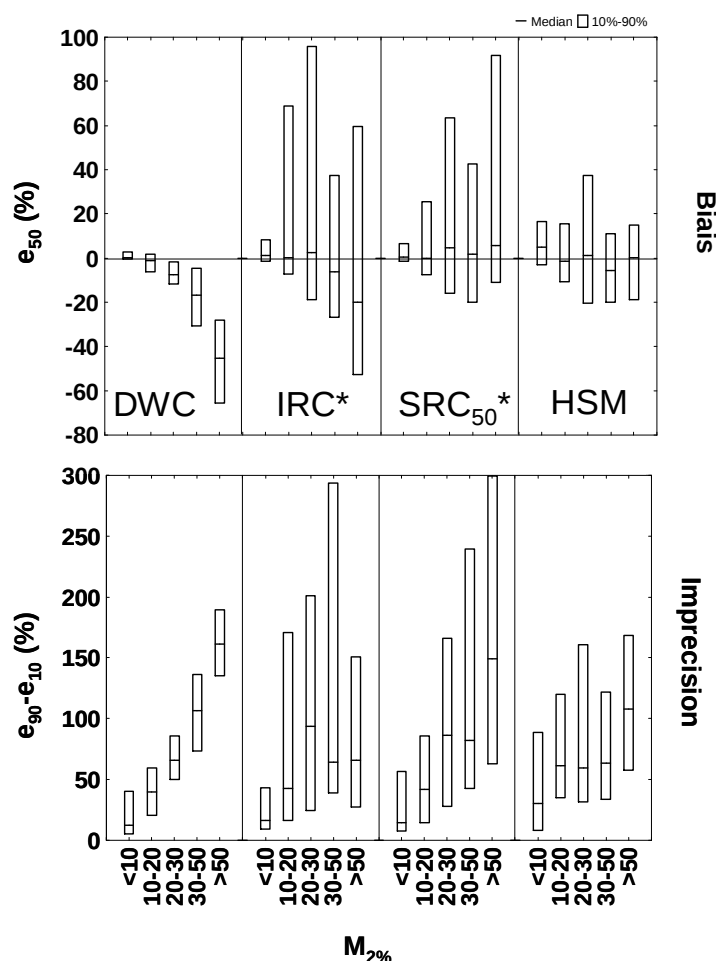


Figure 6-4 : Distribution des incertitudes interannuelles par gamme de $M_{2\%}$ pour quatre méthodes : DWC, IRC*, SRC₅₀* et HSM, à une fréquence mensuelle : a) biais ; b) imprécisions

6.3.3 Variabilité du flux d'eau et des concentrations ($W_{2\%}$ et b_{50sup})

Les biais sont établis à une fréquence mensuelle pour quatre méthodes de calcul (DWC, IRC*, SRC₅₀* et HSM) en fonction des gammes de $W_{2\%}$ et b_{50sup} (Figure 6.5).

Pour la méthode DWC, les biais sont dégradés pour des gammes de $W_{2\%}$ et/ou b_{50sup} qui augmentent. Pour les méthodes IRC* et SRC₅₀*, l'influence de ces deux indicateurs est visible même si elle est moindre que pour DWC. En revanche pour la méthode HSM, il n'y a aucune influence de ces deux indicateurs. La méthode HSM dans son fonctionnement prend déjà en compte la variabilité des concentrations avec la variabilité des débits ce qui la rend insensible à ces indicateurs.

Les méthodes IRC et IRC* sont généralement recommandées pour des produits dilués ou stables avec les débits ($b_{50sup} < 0.2$). Les méthodes SRC₅₀ et SRC₅₀* sont recommandées pour les types de relation C-Q : « c-S » et « s-C ». La méthode SRC₅₀* est appropriée pour $b_{50sup} > 0.8$ et $W_{2\%} < 10\%$. Pour les méthodes HS et HSM, les performances ne sont pas influencées par des valeurs de

variabilités hydrologiques ($W_{2\%}$) et hydrosédimentologiques (b_{50sup}) élevées. Les méthodes DWC et DWC* sont recommandables pour des faibles valeurs de $W_{2\%}$ et b_{50sup}

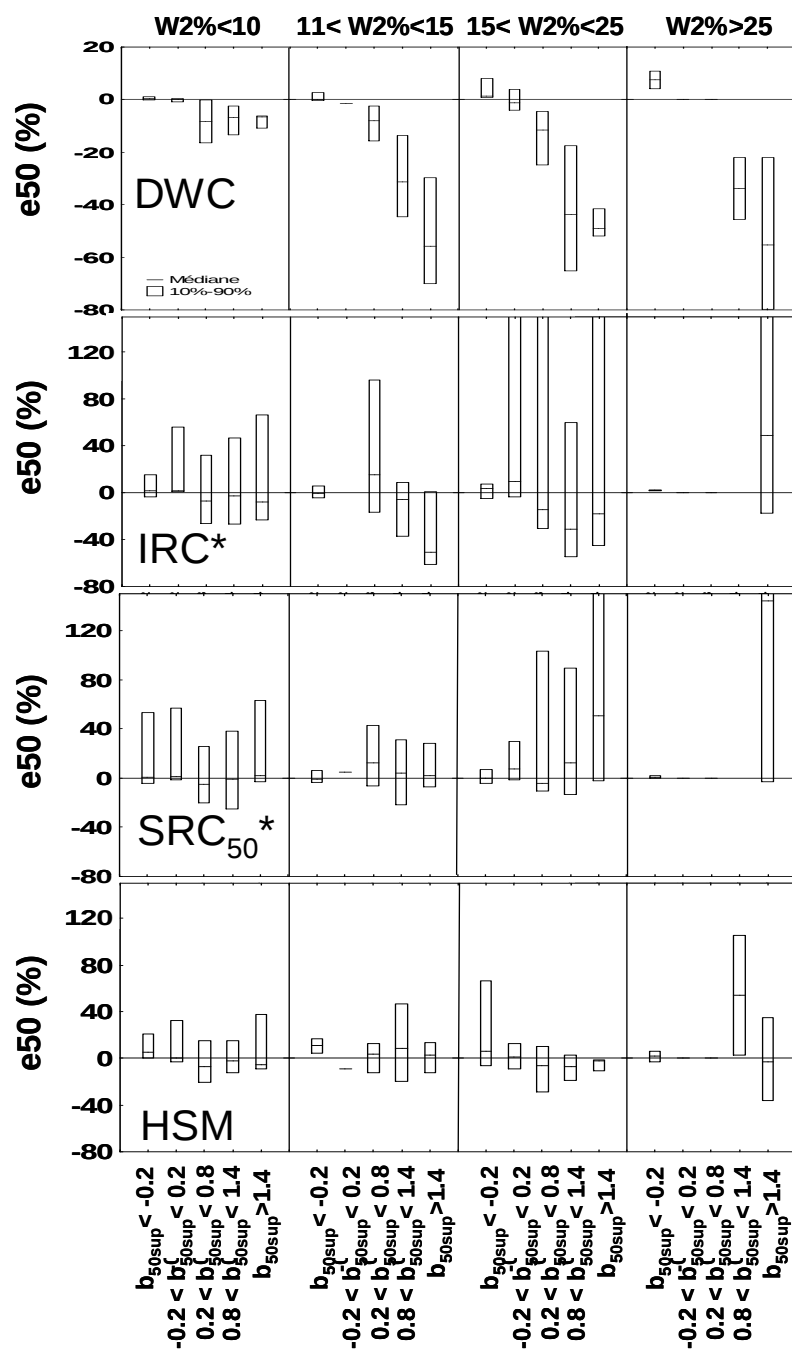


Figure 6-5 : Distribution des incertitudes interannuelles par gamme de $W_{2\%}$ et b_{50sup} pour la méthode DWC, IRC*, SRC_{50}^* et HSM à un intervalle d'échantillonnage mensuel: a) biais et b) imprécision

6.3.4 Influence de la fréquence d'échantillonnage

L'intégralité de la base de données a été subdivisée en cinq classes de b_{50sup} indépendamment du $W_{2\%}$. La méthode DWC est illustrée ici (Figure 6.6) pour des intervalles d'échantillonnages de 1 à 30

jours. Le principal résultat est que tous les biais augmentent linéairement avec l'intervalle d'échantillonnage. Mais la distribution des biais, pour une fréquence donnée, est extrêmement variable et dépend essentiellement du b_{50sup} . Pour les éléments dilués ou stables ($b_{50sup} < 0.2$) les biais sont proches de zéro ou nuls quelle que soit la fréquence d'échantillonnage. Ce n'est pas le cas pour les éléments concentrés qui sont divisés en trois groupes, où les biais augmentent linéairement avec l'intervalle d'échantillonnage. Les imprécisions augmentent avec l'intervalle d'échantillonnage pour $b_{50sup} > 0.8$. En dessous de 0.8, les imprécisions ne varient pas beaucoup à l'exception des très hautes fréquences d'échantillonnage (< 7 jours).

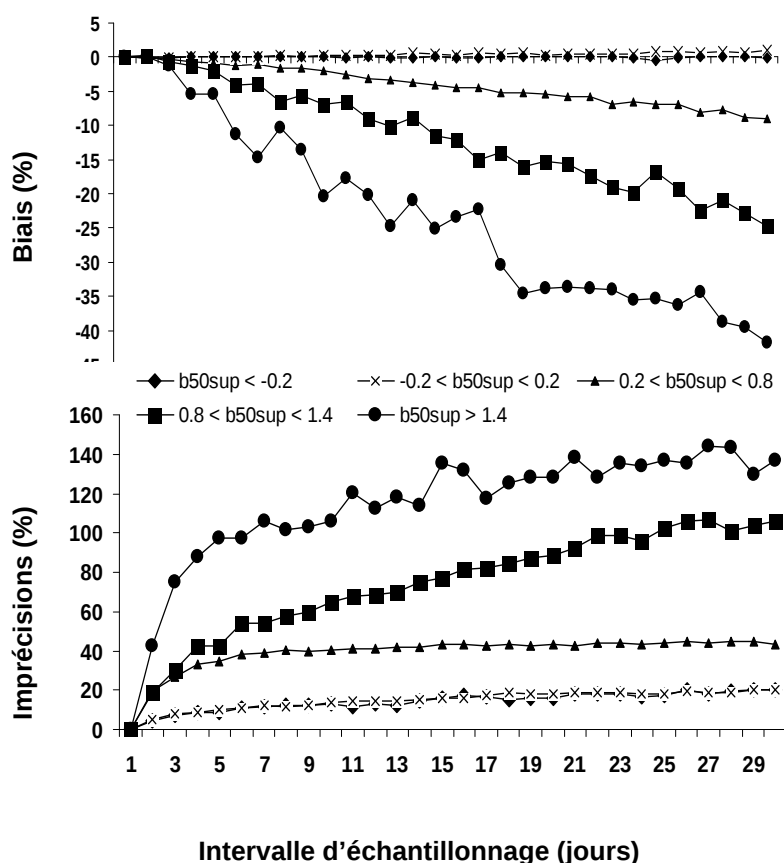


Figure 6-6 : Influence de la fréquence d'échantillonnage sur les biais et imprécisions sur les flux annuels par classe de b_{50sup} pour la méthode DWC : Toutes les stations et les types de matériaux (n=120) a) médiane des biais, b) médiane des imprécisions

Méthode DC : Dans ce cas sont présentées les dispersions interannuelles et la moyenne des dispersions annuelles pour les 25 jeux de données pour trois fréquences d'échantillonnage : mensuelle, bimensuelle, hebdomadaire (Figure 6.7). L'augmentation de la fréquence d'échantillonnage n'améliore pas les biais interannuels pour les stations dont la variabilité hydrologique et des concentrations sont faibles.

A l'inverse pour des conditions de variabilité élevées, la dispersion des erreurs augmente quand l'intervalle d'échantillonnage augmente. La méthode DC peut donc s'utiliser à une fréquence mensuelle pour les stations à faible variabilité hydrologique et à une fréquence bimensuelle pour les stations à forte variabilité hydrologique.

Le passage d'une fréquence bimensuelle à hebdomadaire n'augmente pas significativement les résultats.

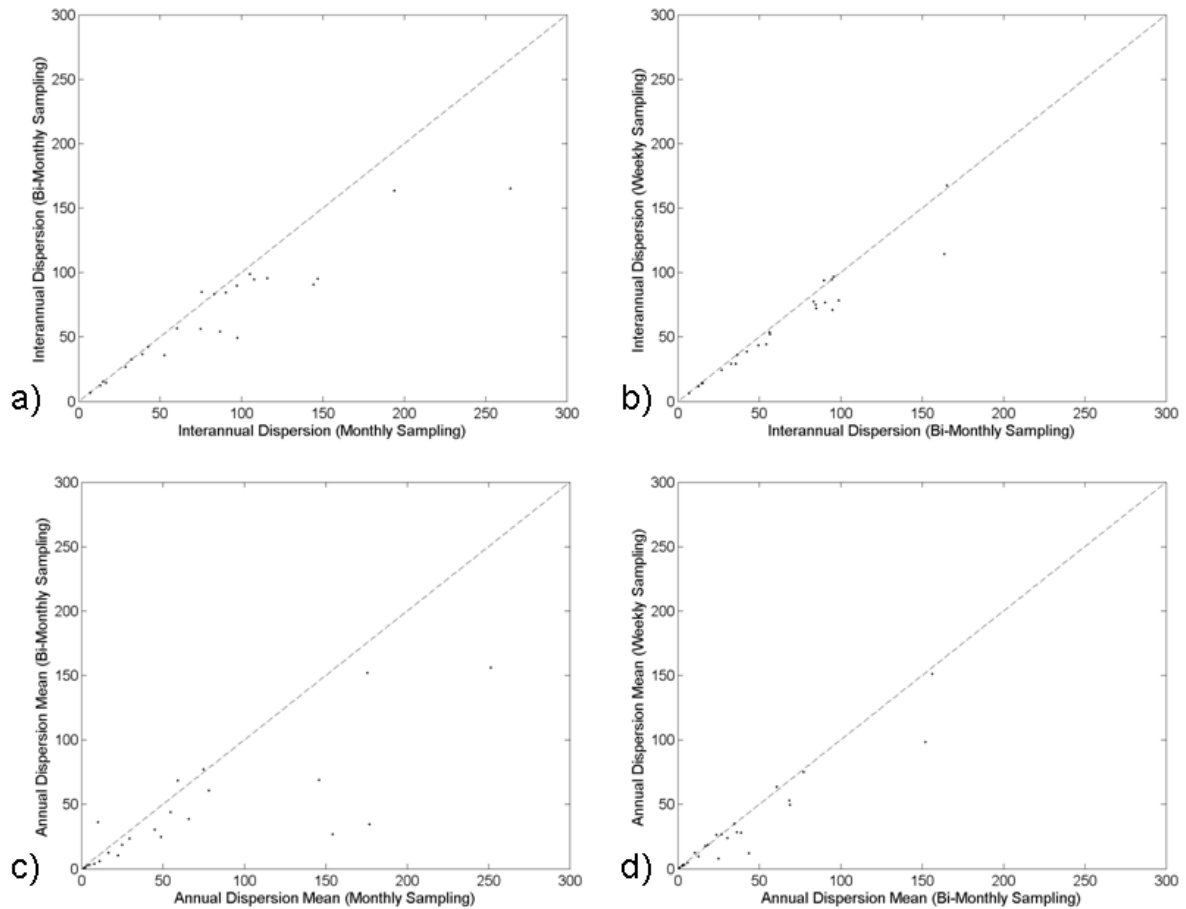


Figure 6-7 : Dispersion interannuelle (tous les jeux de données) pour: a) Mensuelle (axe-x) vs. bimensuelle (axe-y) ; b) bimensuelle (axe-x) vs. Hebdomadaire (axe-y) et moyenne des dispersions annuelles (tous les jeux de données) pour : c) mensuelle (axe-x) vs. bimensuelle (axe-y) ; d) bimensuelle (axe-x) vs. hebdomadaire (axe-y)

La détermination des conditions optimales d'utilisation des méthodes résultent de la combinaison de i) classification des types de matériaux (b_{50sup}) et de la variabilité hydrologique ($W_{2\%}$) à une station donnée ; ii) de la fréquence d'échantillonnage minimum pour atteindre les objectifs de performances ciblés.

Il existe ainsi deux façons de considérer le système expert : i) pour une méthode en fonction de la fréquence d'échantillonnage (Figure 6.8) ; ii) pour une fréquence ciblée avec différentes méthodes de calcul (Figure 6.9)

6.4 Vers un système expert

La comparaison des performances des méthodes de calculs pour plusieurs fréquences de suivis en fonction de descripteur hydrologique, hydrochimique et/ou hydrosédimentologique permet l'élaboration d'un système expert. Ce système a pour but de faciliter l'aide à la décision en choisissant la méthode et/ou la fréquence optimale pour estimer la qualité de l'eau.

6.4.1 Pour la méthode des concentrations moyennes pondérées (DWC)

Ce système se présente sous la forme d'un tableau à double entrée constitué de la variabilité hydrologique ($W_{2\%}$) et de la variabilité hydrochimique/hydrosédimentologique (b_{50sup}). Il peut ainsi permettre de choisir la fréquence optimale pour une méthode donnée. L'exemple choisi ici est celui de la méthode DWC et les critères de sélection sont définis pour une estimation, des flux annuels, biaisée de moins de $\pm 10\%$ et une imprécision inférieure à $\pm 30\%$. Un exemple chiffré pour les biais interannuels à la station Seine à Choisy est illustré sur la figure 6.8. Ces biais interannuels sont déterminés pour une fréquence mensuelle de suivis.

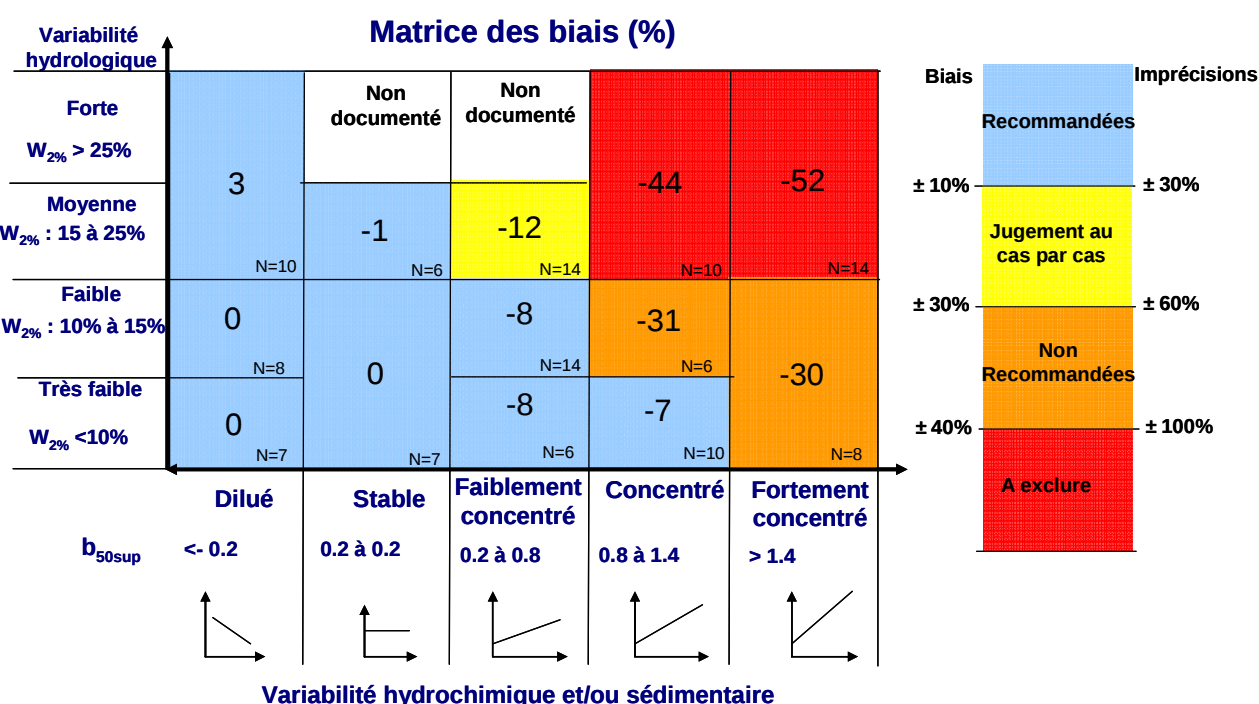


Figure 6-8 : Valeurs de biais interannuels sur la station Seine à Choisy générées par la méthode DWC à une fréquence de suivis mensuelle au sein de la matrice définie par $W_{2\%}$ et b_{50sup}

Les biais augmentent fortement avec la variabilité des flux caractérisée par une combinaison des descripteurs $W_{2\%}$ - b_{50sup} , de 0% pour $W_{2\%} < 10\%$ et $b_{50sup} < -0.2$ et jusqu'à -52% pour $W_{2\%} > 25\%$ et $b_{50sup} > 1.4$. La combinaison des résultats pour les biais et les imprécisions interannuelles entre les

stations permet la construction d'un système expert avec les fréquences optimales d'utilisation de la méthode DWC (Figure 6.9).

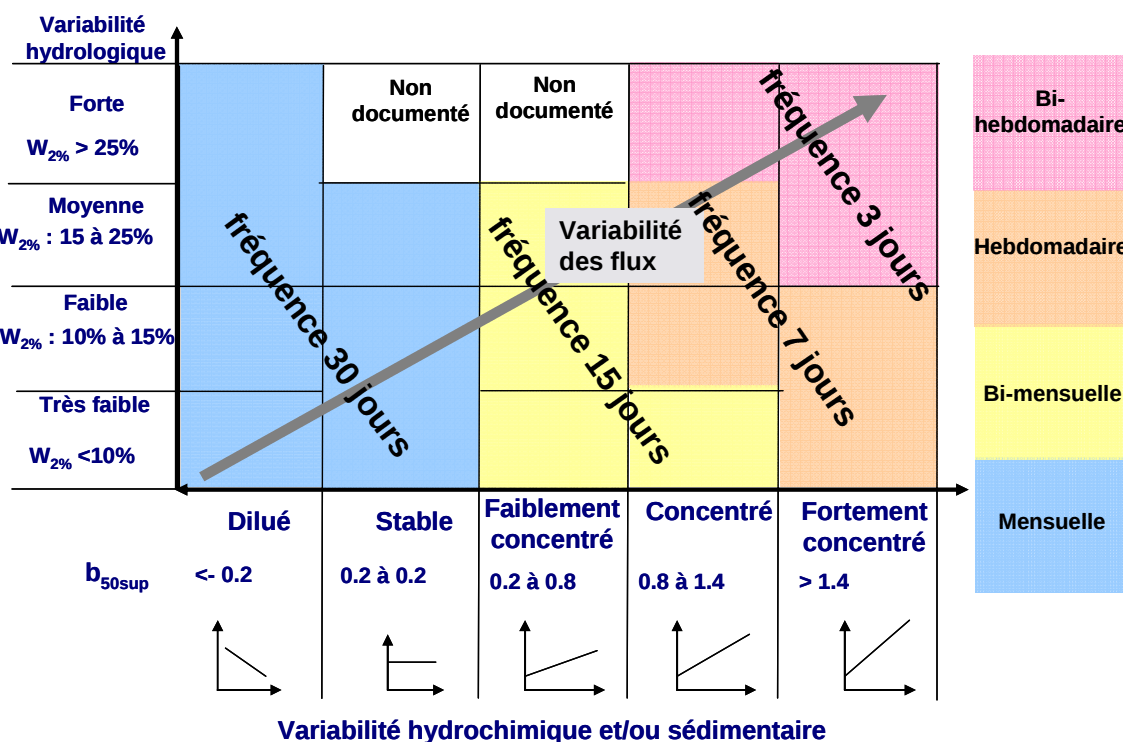


Figure 6-9 : Fréquence optimale d'utilisation de la méthode DWC au sein de la matrice définie par $W_{2\%}$ et b_{50sup}

Une fréquence mensuelle est ainsi recommandée pour les éléments dilués ou stables avec les débits quelle que soit la variabilité hydrologique ($W_{2\%}$).

Une fréquence bimensuelle est recommandée pour les éléments faiblement concentrés quel que soit le $W_{2\%}$ et pour les éléments concentrés si $W_{2\%}$ est inférieure à 10%.

Une fréquence hebdomadaire est recommandée pour les éléments concentrés ($0.8 < b_{50sup} < 1.4$) si $W_{2\%}$ varie de 10% à 25% et pour les éléments fortement concentrés si $W_{2\%}$ est inférieure à 15%.

Dans les cas « extrêmes » où la variabilité hydrologique est supérieure à 25% pour les éléments concentrés ou fortement concentrés, une fréquence de 3 jours est recommandée pour une estimation du flux annuel biaisé de moins de $\pm 10\%$ et une imprécision inférieure à $\pm 30\%$.

Il est à rappeler que dans le cas de la méthode DWC, un abaque a été élaboré (Moatar et al., 2006, 2010). Cet abaque permet de sélectionner la fréquence à utiliser pour des objectifs de performances précis ou de déterminer les erreurs précisément en fonction de la fréquence d'échantillonnage. Le système expert permet ici de choisir une fréquence de suivis en fonction des descripteurs $W_{2\%}$ et b_{50sup} mais il peut également être utilisé d'une autre manière en sélectionnant la méthode la plus appropriée pour une fréquence de suivis donnée.

6.4.2 Pour une fréquence mensuelle des suivis

La 2^{ème} façon d'utiliser le système expert est de considérer une fréquence (ici mensuelle) pour plusieurs méthodes (Figure 6.10). Ainsi pour les matériaux dont les types de relation C-Q sont dilués ($b_{50sup} < -0.2$), comme les sels dissous totaux, l'ammonium et les orthophosphates et pour les types de relation stable ($-0.2 < b_{50sup} < 0.2$) comme certains nutriments dissous, l'ensemble des méthodes de calcul peut être recommandable. Plus le b_{50sup} augmente, plus le nombre de méthodes est limité. Pour des b_{50sup} compris entre 0.2 et 0.8, les méthodes IRC et SRC₅₀ sont à exclure. Ensuite seules les méthodes de régressions corrigées (IRC* et SRC₅₀*), la séparation d'hydrogramme modifiée (HSM) et de distribution statistique des concentrations (DC) sont à recommander. Quand pour une condition donnée, plusieurs méthodes sont recommandables, seules celles étant les plus performantes sont indiquées.

Dans les conditions de forte variabilité, $W_{2\%} > 25\%$ et $b_{50sup} > 1.4$, seules les méthodes HSM et DC sont recommandables.

$W_{2\%} > 25$	DWC, DWC*	Non documenté	Non documenté	HSM DC	HSM DC
$15 < W_{2\%} < 25$		IRC*, SRC50*	HSM, SRC50*		
$10 < W_{2\%} < 15$	DWC, DWC*	DWC, DWC*	IRC*, SRC50*	IRC*, SRC50*	HSM DC
$W_{2\%} < 10$	DWC, DWC*		IRC*, SRC50*	IRC*, SRC50*	
	$b_{50sup} < -0.2$	$0.2 < b_{50sup} < 0.2$	$0.2 < b_{50sup} < 0.8$	$0.8 < b_{50sup} < 1.4$	$b_{50sup} > 1.4$

Figure 6-10 : Conditions optimales d'utilisation de différentes méthodes de calcul à une fréquence mensuelle au sein de la matrice définie par $W_{2\%}$ et b_{50sup}

Partie III : Incertitudes sur les Quantiles

90% des concentrations

7 Incertitudes sur l'attribution de l'état physico-chimique des cours d'eau par le quantile 90% des concentrations

7.1 Contexte et objectifs de l'étude.

L'évaluation de l'état de qualité physico-chimique des eaux se fait actuellement à partir du quantile 90% d'un jeu de concentrations mesurées chaque année à une fréquence donnée (mensuelle la plupart du temps). Pour chaque descripteur de qualité des eaux, le C_{90} est transformé en un indice qui varie de 100 (très bon) à 0 (très mauvais) par différentes fonctions. Une classe de qualité définie par le SEEE (Système d'Evaluation de l'Etat de l'Eau), correspondant à l'ancien SEQ-Eau (Système d'évaluation de la qualité de l'eau), est attribuée à chaque valeur du quantile 90% des concentrations. La grille utilisée dans ce travail sera l'ancienne grille SEQ-Eau (Tableau 8-1). En effet au moment des travaux, le SEEE n'était pas encore opérationnelle. Dans le SEEE, l'état écologique est défini par des seuils de couleurs qui changent de façon abrupte à quatre valeurs seuils d'un indice général de qualité calé entre 100 et 0. Le « bon état » est atteint pour une valeur d'indice >60 correspondant à la transition entre les classes de qualité verte et jaune de l'ancienne grille SEQ-Eau. Le principe reste donc le même c'est-à-dire de déterminer les incertitudes en fonction **d'une valeur seuil**. L'estimation des quantiles 90% (C_{90}) et des classes sont incertaines et dépendent de la fréquence du suivi et de la variabilité des concentrations. Une partie de ce travail s'inscrit dans la continuité d'une collaboration sur un projet d'ingénierie de P-F Staub et J. Audet encadré par F. Moatar dans le cadre du Master Professionnel Géo-Hydrosystème Continentaux en Europe. Ce travail de Master a abouti à la mise en place d'une méthodologie permettant de quantifier les incertitudes liées à une classe de qualité SEQ-Eau pour le Phosphore total.

Cette méthodologie a donc été reprise dans la thèse pour l'ensemble des nutriments dissous et totaux disponibles dans la base de données du Lac Erie. Une partie importante de ce travail de groupe a été présentée aux journées de la SHF (Société Hydrotechnique de France) « Mesures hydrologiques et incertitudes en hydrométrie et qualité de l'eau »- Paris, 1-2 avril 2008).

Tableau 7-1: Classification SEQ-Eau et correspondance entre indice, couleur et qualité

Indice	Classe	Qualité
100	Bleu	Très bonne
80	Vert	Bonne
60	Jaune	Passable
40	Orange	Mauvais
20	Rouge	Très Mauvais
0		

Les objectifs de ce chapitre sont i) d'analyser les performances, comme descripteur, du quantile 90% des concentrations estimé à partir d'un suivi discret par rapport à celui de référence, déterminé sur les données journalières, en fonction du type de nutriments et de la fréquence d'échantillonnage, ii) de quantifier la probabilité de non-conformité de la classe de qualité déduite par rapport à la classe de référence en fonction de la fréquence d'échantillonnage, iii) de quantifier l'incertitude associée au sous échantillonnage en fonction des type de nutriments.

7.2 Méthodologie

La méthodologie présentée Figure 7-1 est appliquée à la base de données en nutriments pour les stations du Lac Erié (décrites dans le chapitre 2.2.2). Cette méthodologie se déroule en plusieurs étapes :

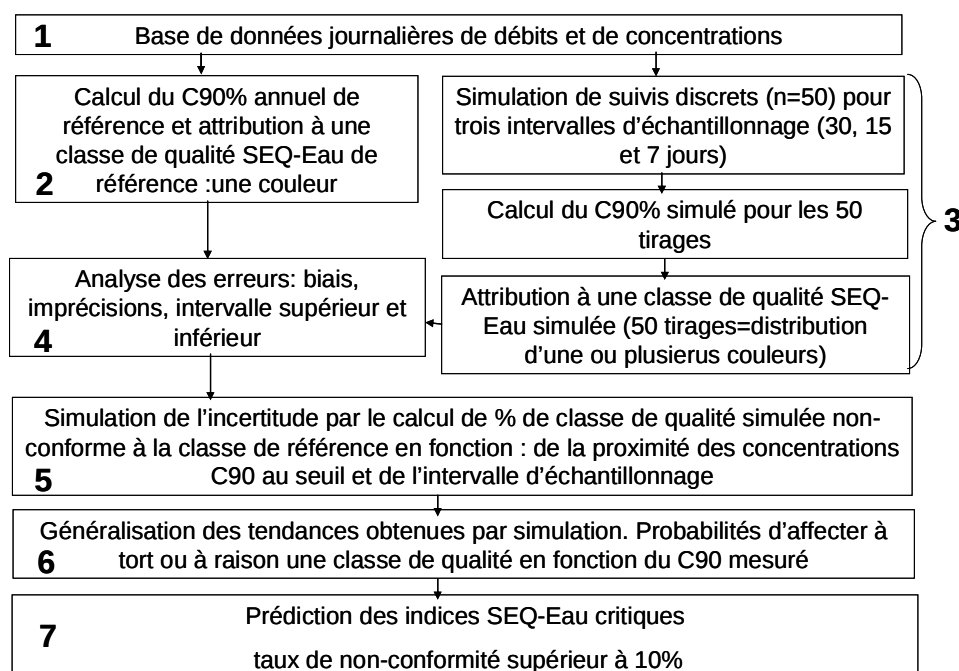


Figure 7-1 : Méthodologie utilisée sur le travail du quantile 90% des concentrations

Etape 1 : - utilisation de la base de données journalière en nutriments : Phosphore total et dissous, nitrate, ammonium et azote total. (344 année-stations).

- utilisation de la grille SEQ-Eau version 2.0 pour fixer les seuils de transitions entre les classes de qualité en fonction des divers polluants (tableau 7-2).

Tableau 7-2 : Classe, indice et seuil de qualité pour les nutriments

Classe de qualité	Bleu	Vert	Jaune	Orange	Rouge	
Indice de qualité	100	80	60	40	20	0
N-NH4 (mg/l)		0.1	0.5	2	5	
N-NO3 (mg/l)		2	10	25	50	
TKN (mg/l)		1	2	4	10	
Ptot (mg/l)		0.05	0.2	0.5	1	
P-PO4 (mg/l)		0.1	0.5	1	2	

Etape 2 : - exploitation de la base de données journalière pour calculer les quantiles 90% de référence annuels (C_{90ref}) à partir desquels sont établies les classes de qualité de référence.

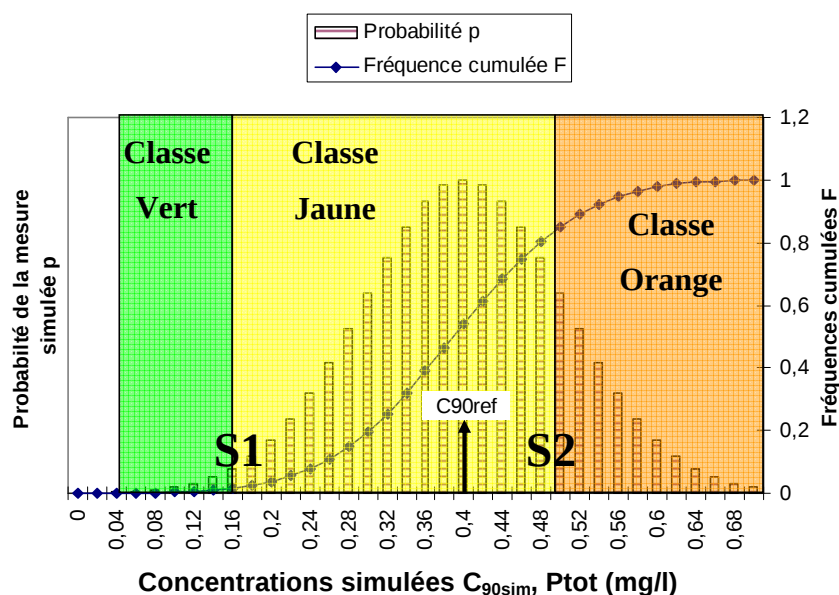
Etape 3 : - pour chaque année de chaque station et pour chaque nutriment, des simulations de suivis discrets ($n=50$) sont établies par la méthode de Monte-Carlo pour trois intervalles de prélèvements : mensuelle, bimensuelle et hebdomadaire. Pour chaque simulation on extrait le quantile 90% des concentrations simulé (C_{90sim}) et on déduit la classe de qualité simulée correspondante.

Etape 4 : Analyse statistique des erreurs entre le C_{90sim} et le C_{90ref} selon la formule :

$$Erreur\ relative\ (\%) = \left((C_{90sim} - C_{90ref}) / C_{90ref} \right)$$

Comme pour les flux, le biais est ainsi déterminé comme la médiane des erreurs annuelles et l'imprécision comme la différence entre le quantile 10 et 90 des erreurs annuelles.

Etape 5 : Simulation de l'incertitude par le calcul du % de classe simulée non-conforme à la classe de référence. Le taux de non-conformité de la mesure simulée par rapport à la classe de référence est simplement donné par le nombre de valeurs de C_{90sim} générées hors de la classe de référence, divisé par le nombre total de valeurs générées sur une année, à savoir 50. On distinguera donc les probabilités de déclassement ou de surclassement selon que les C_{90sim} non-conformes correspondent à des classes de moins bonnes ou de meilleures qualités. La figure 7-2 schématise une situation pour une rivière dont la classe de référence est fixée à Jaune d'après C_{90ref} . L'histogramme représente une répartition idéalisée sous forme gaussienne des 50 valeurs simulées (C_{90sim}) pour une fréquence de prélèvement donnée.

Figure 7-2 : Histogramme de répartition de 50 valeurs simulées de C_{90sim}

Ainsi le taux de non-conformité peut s'exprimer à partir de la répartition simulée FC_{90ref} des fréquences cumulées issue d'une année dont la concentration de référence est c_{90ref} , comme suit (Figure 7-2) :

- pour le surclassement, $p^{+1}(c_{90ref}) = FC_{90ref}(S_1)$
- pour le déclassement, $p^{-1}(c_{90ref}) = 1 - FC_{90ref}(S_2)$

La loi de Gumbel est souvent utilisée en analyse fréquentielle pour estimer les comportements extrêmes pour des distributions asymétriques (non normale). Sa formulation générale est la suivante :

$$F(\bar{c}_{90}, \sigma, c_{90}) = \exp\{-\exp[-a.(c_{90} - b)]\}$$

avec

$$a = 1/(0,78.\sigma)$$

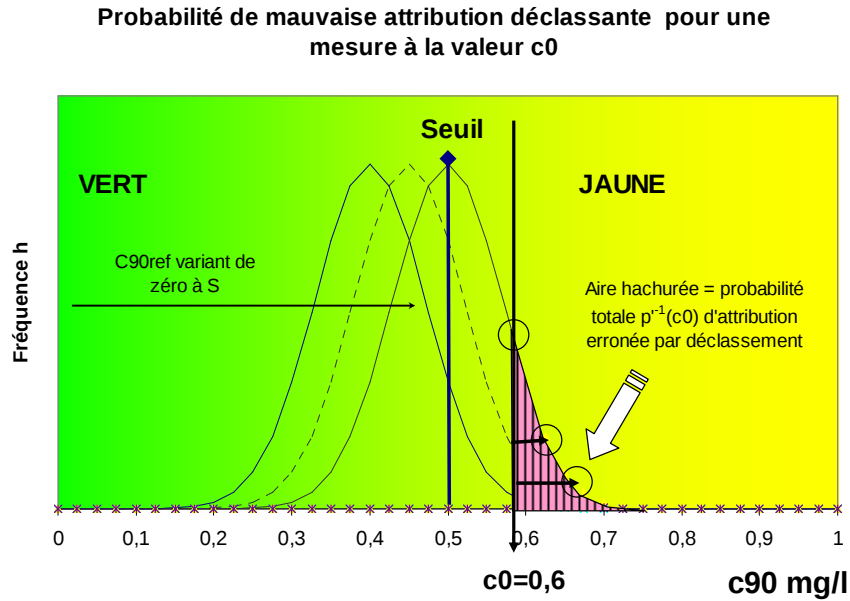
$$b = \bar{c}_{90} - 0,577 / a$$

Où $\bar{c}_{90}$ est la moyenne des valeurs de C_{90sim} et σ est l'écart type.

Etape 6 : Prédiction du taux de non-conformité associé à une valeur particulière de C_{90sim} .

Sur le plan opérationnel, il importe de pouvoir connaître la fiabilité d'une classe de qualité déduite empiriquement d'une valeur particulière C_{90} provenant d'une campagne de mesures effectuée à un intervalle donnée, sans connaissance de l'état réel de la rivière.

Une telle situation est illustrée par la figure 7-3 pour exemple d'une valeur de C_{90} issue de n mesures effectuées dans l'année et valant $c_0=0,6\text{mg/l}$.

Figure 7-3 : Probabilité de mauvaise attribution déclassante pour une mesure à la valeur c_0

Le problème est donc de quantifier la probabilité que la valeur c_0 obtenue, menant à la détermination d'une classe de qualité Jaune, soit en fait une manifestation statistique particulière d'une valeur C_{90ref} située dans la classe Vert.

Les courbes en cloche représentées dans la figure 7-3 correspondent à une représentation idéalisée des histogrammes de répartition des valeurs prédites pour diverses valeurs de C_{90ref} .

La probabilité totale de mauvaise attribution de la classe associée à $c_0 = 0,6 \text{ mg/l}$ peut être obtenue en considérant l'ensemble des possibilités d'une concentration vraie C_{90ref} située en-deçà du seuil Vert/Jaune (ici $0,5 \text{ mg/l}$), et en quantifiant le cumul des valeurs de $h(c_0)$ pour tous les histogrammes associés à ces valeurs de C_{90ref} . Le calcul de l'aire hachurée sous la courbe dans la figure 7-3 permet d'obtenir cette probabilité totale de déclassement.

En première approche on peut faire l'hypothèse que les histogrammes conservent le même profil (même notamment la même largeur) pour des valeurs de C_{90ref} situées au voisinage du seuil S_1 . Cela s'écrit

$$h_{C_{90ref}} \equiv h_{S1}$$

Dans ces conditions on voit que l'aire hachurée $p^{-1}(c_0)$ correspond au cumul des fréquences de l'histogramme h_{S1} entre c_0 et $+\infty$, soit

$$p^{-1}(c_0) = \int_{c_0}^{\infty} h_{S1}(c_{90}) dc_{90} = 1 - F_{S1}(c_{90})$$

, probabilité que la valeur mesurée c_0 soit en fait associée à une classe de référence meilleure.

Le taux de mauvaise attribution par surclassement est obtenu similairement en sommant les contributions à c_0 des histogrammes associés aux valeurs de C_{90ref} supérieures au seuil haut S_2 de la classe Jaune.

$$p^{+1}(c_0) = F_{S2}(c_0)$$

Probabilité que la valeur c_0 soit associée à une classe de référence moins bonne.

Enfin le taux de conformité est déduit des deux autres par la formule :

$$p^{+0}(c_0) = 1 - p^{+1}(c_0) - p^{+2}(c_0) = F_{S1}(c_0) - F_{S2}(c_0)$$

Etape 7 : Prédiction des indices SEQ-Eau critique. Identification des gammes d'indices SEQ-Eau associées à des taux de non-conformité supérieurs à 10%. Prédiction du taux global de non-conformité associé à une classe de qualité SEQ-Eau.

7.3 Analyse statistique des distributions des C_{90sim} et leurs incertitudes

La figure 7-4 illustre pour toutes les années, les chroniques des valeurs de C_{90ref} ainsi que les caractéristiques des C_{90sim} (min, max, quantile 10, 50 et 90), pour une station et un type de nutriment, à un intervalle d'échantillonnage mensuel.

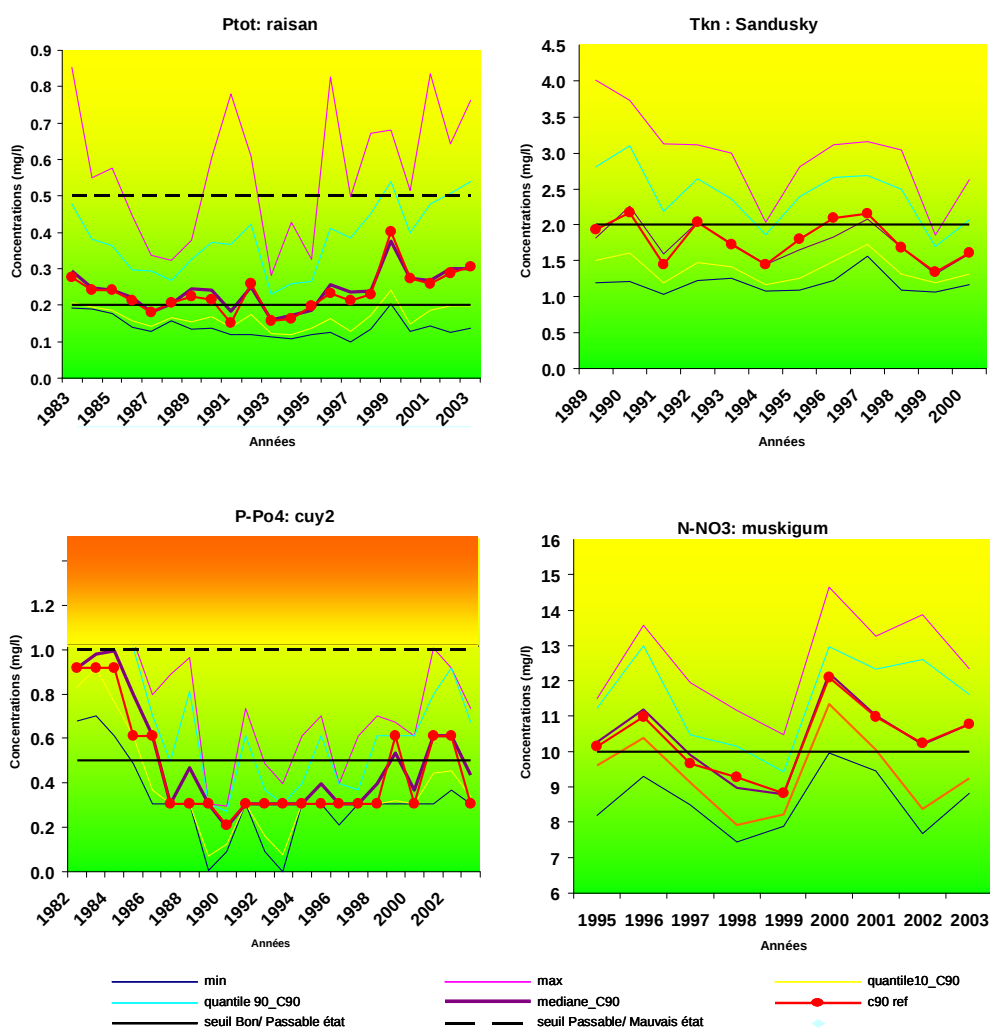


Figure 7-4 : Variations du C_{90ref} et des C_{90sim} pour une station pour chacun des quatre nutriments

On peut constater sur la figure 7-4 que les **valeurs de C_{90ref} et les valeurs médianes de C_{90sim} sont très proches mais l'écart existant entre les C_{90sim} peut être important et varier entre trois classes de qualité**. Le choix s'est porté ici pour ces stations car se sont celles ayant le plus de transition entre la classe verte et jaune pour chaque type de nutriments. L'écart entre le quantile 10 et la médiane des C_{90sim} est toujours plus petit que celui entre la médiane et le quantile 90. Ceci traduit le fait que les valeurs simulées sont plus resserrées en dessous de la médiane qu'au dessus et donc illustre une asymétrie de la distribution des C_{90sim} .

Les valeurs de biais et d'imprécisions sont présentées pour chaque station et chaque nutriment dans le tableau 7-3. Les valeurs représentées correspondent à la moyenne des biais annuels et des imprécisions annuelles.

Tableau 7-3: Moyenne des biais annuels (%) et des imprécisions annuelles (%) pour l'ensemble des stations et des nutriments testés, à un intervalle d'échantillonnage mensuel

	years	km ²	l/s/km ²	(%)	Nitrate (%)			Tkn (%)			Po4 (%)			Ptot (%)		
	nb	S	qmoy	W _{2%}	Biais	Imprécisions	M _{2%}	Biais	Imprécisions	M _{2%}	Biais	Imprécisions	M _{2%}	Biais	Imprécisions	M _{2%}
Muskingum at McConnellsville, OH	9	19 218	11.8	9	0.12	13.42	11	-1.32	31.02	17	-1.41	26.61	11	-1.75	39.34	20
Scioto at Chillicothe	7	9 982	10.7	12	0.07	14.40	14	-0.18	29.01	18	-0.22	27.28	13	0.93	25.71	17
Cuyahoga at Independence, OH	22	1 834	15.1	12			8	-1.84	48.08	22						28
Raisin at Monroe, MI	21	2 699	8.4	14	0.27	30.27	18	-0.31	36.79	22	-1.06	35.71	28	-0.30	56.79	30
Great Miami below Miamisburg	6	6 954	12.2	14	-0.69	22.42	17	1.09	25.50	22	-0.01	18.86	18	-0.13	21.73	24
Maumee at Waterville, OH	21	16 395	9.5	16	-0.05	20.91	17	-0.55	27.44	26	-0.13	27.57	22	1.14	47.65	31
Grand at Painesville, OH	9	1 777	15.0	17	-0.04	24.99	25	0.31	38.75	27	2.31	68.52	23	1.33	59.39	36
Sandusky nr Fremont, OH	12	3 245	11.1	19	-0.65	21.74	21	-2.52	35.26	29	-0.69	35.67	31	-0.02	54.22	33
Vermilion at Mill Hollow, OH	3	679	11.2	33	0.27	38.73	35	-0.68	40.71	42	3.33	47.59	46	-2.59	73.21	49

Les biais existant entre le C_{90sim} et le C_{90ref} sont faibles ou nuls quel que soit le type de nutriments. A l'inverse, pour l'imprécision, il existe une différence plus marquée entre les nutriments, du plus au moins précis :

Nitrate (~20%) < Phosphore dissous < Azote kjeldhal < Phosphore total (~50%)

L'estimation du quantile 90 des concentrations est donc plus précise pour le dissous que pour le total. La dispersion est également plus importante pour le Phosphore que pour l'azote, certainement dû à un turnover biogéochimique plus rapide dans les milieux aquatiques (cf Ratio N/P, Redfield, 1958 ; Turner et al., 2003). Ceci est visible sur la figure 7-5 où l'on observe pour les quatre nutriments, le biais, l'imprécision et le RMSE pour trois intervalles de prélèvements (Mensuelle, bimensuelle et hebdomadaire).

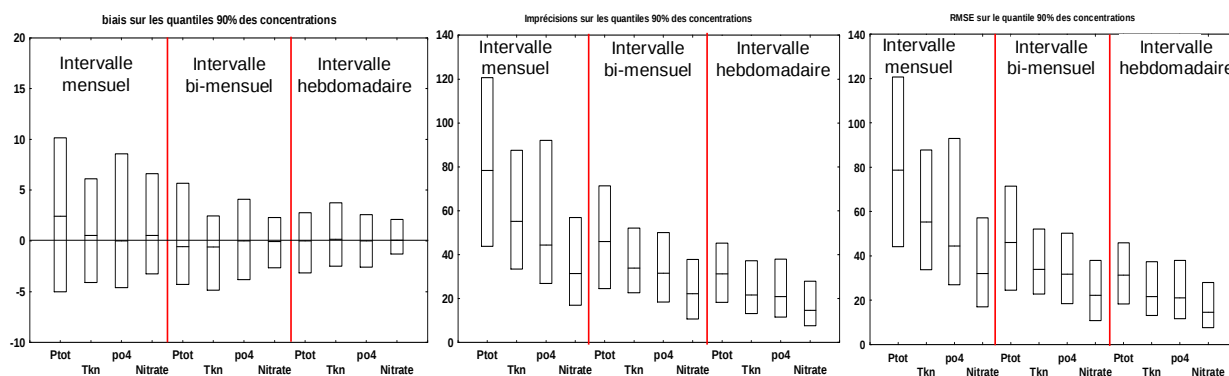


Figure 7-5 : Distribution des incertitudes annuelles (biais, imprécisions, RMSE) pour trois intervalles d'échantillonnage (mensuel, bimensuel, hebdomadaire) sur l'estimation du C_{90} pour les nutriments

L'influence de l'intervalle d'échantillonnage est importante quel que soit le nutriment. La médiane des biais n'évolue pas car l'estimation est déjà non biaisée à un intervalle d'échantillonnage mensuel mais l'intervalle de prélèvement a un rôle sur la dispersion de ces biais qui diminue plus l'intervalle est réduit. Les imprécisions et le RMSE diminuent avec la réduction de l'intervalle, aussi bien la médiane que la dispersion.

Le quantile 90 des concentrations est donc un descripteur non biaisé, peu précis pour les nutriments totaux et précis pour les nutriments dissous.

Cependant cela ne permet pas de déterminer si une valeur de C_{90} mesuré représente ou est significative de la bonne classe de qualité. Pour cela nous allons donc étudier le taux de non-conformité entre les classes de qualité simulées et les classes de référence.

7.4 Taux de non-conformité entre classes simulées et classes de référence.

La figure 7-6 présente pour le phosphore total (Ptot), les taux de non-conformité obtenus par simulation sur la station Raisan dans le cas des années où la classe de qualité était jaune, en fonction de l'écart au seuil. Il existe deux cas possible :

- classe simulée non-conforme est verte (courbe de surclassement)
- classe simulée non-conforme est orange (courbe de déclassement)

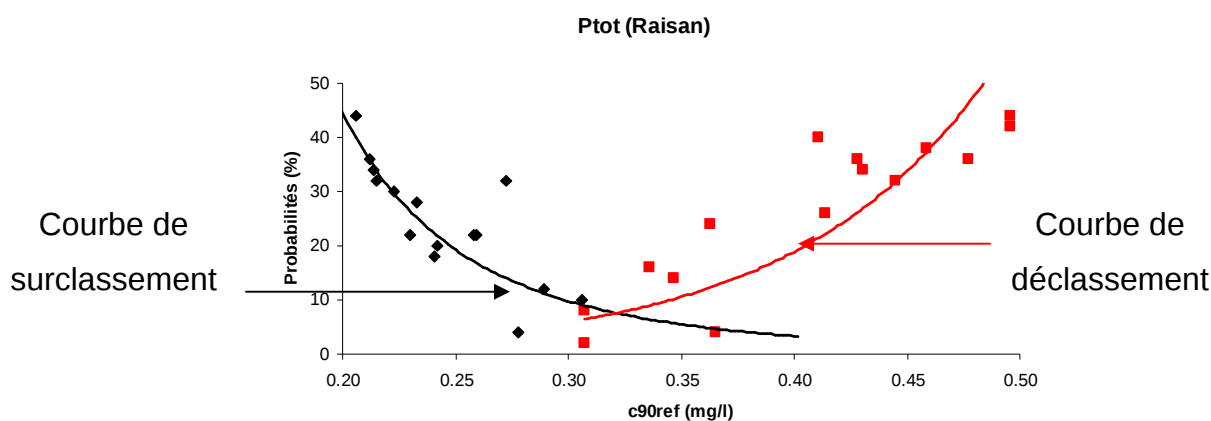


Figure 7-6: Taux de non-conformité pour le phosphore total à un intervalle mensuel sur la rivière Raisan (USA, Ohio).

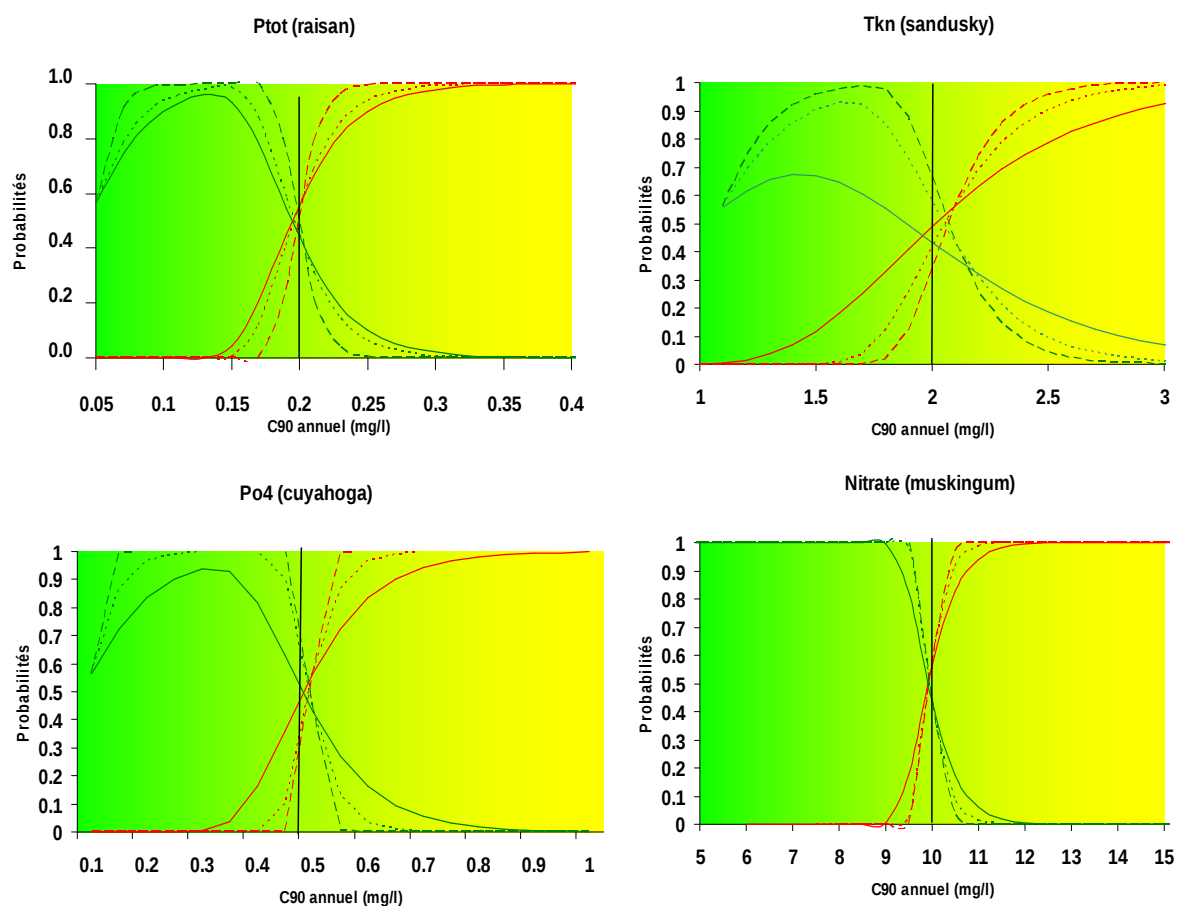
On constate pour l'ensemble des données que lorsque les valeurs de C_{90ref} sont suffisamment éloignées des valeurs seuils (valeurs haute de la classe pour le surclassement, et basse de la classe pour le déclassement), le taux de non-conformité s'approche de zéro, de sorte que les probabilités de saut de deux classes restent très faibles.

Par ailleurs, le taux de non-conformité approche 50% aux abords des extrémités des classes. En effet, la médiane des C_{90sim} étant très proche de C_{90ref} , une valeur de C_{90ref} qui serait située sur un seuil de transition entre classe amènerait à une probabilité égale de classer la rivière de part et d'autre de ce seuil.

Le taux de non-conformité est ici traité dans l'hypothèse d'une connaissance du C_{90ref} , or ce taux de non-conformité n'est dans la pratique pas directement exploitable puisque le C_{90ref} n'est généralement pas connu. Ainsi au niveau opérationnel, il importe de connaître la fiabilité d'une classe qualité déduite empiriquement à partir d'une valeur particulière de C_{90} mesuré.

7.5 Prédiction du Taux Global de non-conformité associé à une valeur particulière de C_{90sim} .

La figure 7-7 montre pour les quatre nutriments, l'évolution des probabilités de part et d'autre du seuil entre les classes verte et jaune en fonction de trois intervalles de prélèvement (mensuel, bimensuel, hebdomadaire).



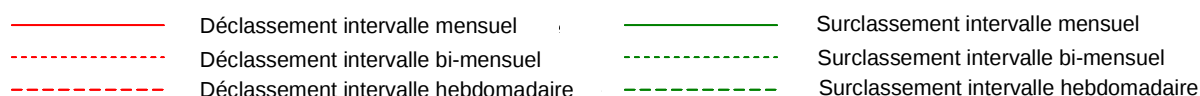


Figure 7-7 : Probabilité de déclassement-surclassement, une station pour chaque nutriment aux trois intervalles d'échantillonnage (mensuel, bi-mensuel, hebdomadaire)

Les probabilités de déclassement ou de surclassement sont différentes selon les nutriments. On remarque bien une probabilité de se tromper de classe de 50% près des seuils. Cette probabilité évolue ensuite différemment selon les nutriments. A un intervalle mensuel, pour un C_{90} donné, c'est le TKN qui est le plus difficile à estimer c'est à dire celui où l'on a le plus de chance de lui attribuer une mauvaise classe de qualité de l'eau. **Pour une valeur comprise en milieu de gamme comme par exemple 1.5mgTKN/l, la probabilité de lui affecter la bonne classe de qualité de l'eau est de 65%.** A l'inverse le nutriment où l'attribution d'une classe de qualité de l'eau est le plus sur est le nitrate. En effet même à un intervalle mensuel, la probabilité est quasiment de 100% jusqu'aux abords du seuil de changement de classe. Le risque est donc très faible d'attribuer la mauvaise gamme de qualité de l'eau pour un C_{90} donné.

7.5.1 Identification des gammes d'indices SEQ Eau associées à des taux de non-conformité supérieurs à 10%.

La figure 7-7 illustre bien que les enjeux en termes de fiabilité pour la détermination des classes de qualité se situent au voisinage des seuils. Une manière de rendre compte de manière quantitative des domaines de concentration à risque est d'explicitier la gamme de concentration qui est associée à un risque de non-conformité supérieur à une valeur donnée qui a été fixé à 10%.

Les calculs sont focalisés sur la frontière Vert/Jaune, dans la mesure où c'est cette frontière du « Bon Etat » qui est le plus concernée par la DCE.

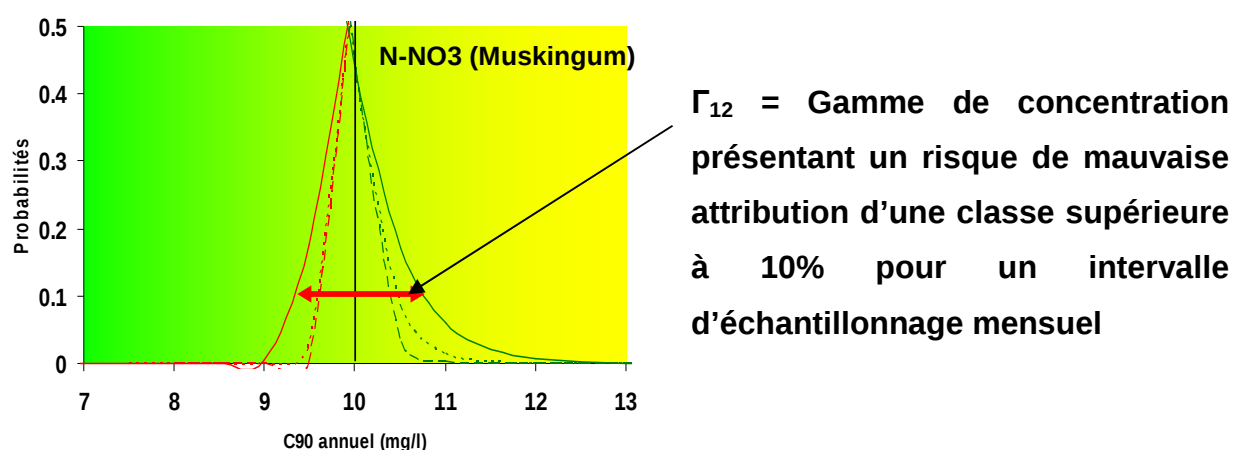


Figure 7-8 : Zoom sur la zone de transition entre Vert et Jaune (Bon état/Mauvais état) et définition de l'indice 10%

La figure 7-8 présente un zoom de la figure 7-7 au voisinage de la frontière Vert/Jaune, après avoir converti l'unité concentration en Indice SEQ Eau. Les gammes d'indices « critiques » exposant à des taux de non-conformité supérieurs à 10% y sont illustrées par la flèche double à l'ordonnée $p=10\%$.

La figure 7-9 qui suit restitue ces gammes d'indices pour les trois fréquences d'échantillonnage pour toutes les stations et le Phosphore total. Y sont distinguées les gammes à risque (Γ_{12}) pour le déclassement Vert vers Jaune, et le surclassement Jaune vers Vert.

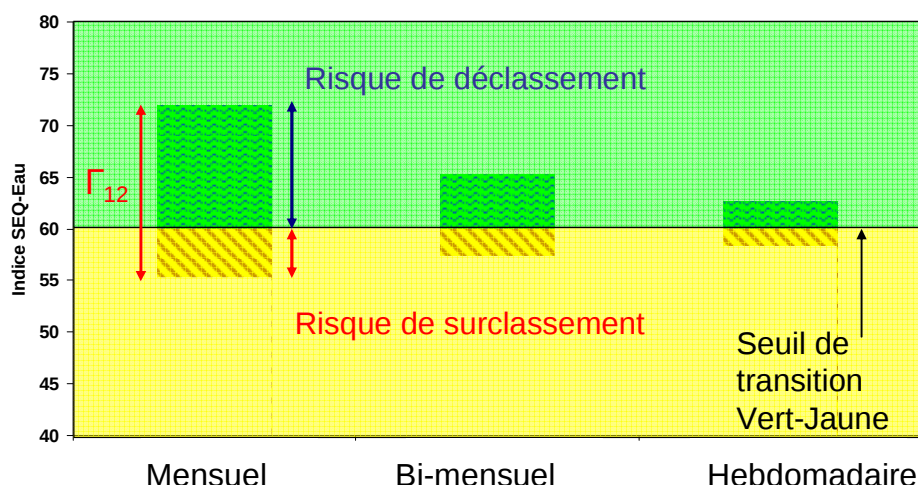


Figure 7-9: Valeur des gammes à risque de déclassement et de surclassement au seuil de transition Vert-Jaune correspondant au « Bon Etat » écologique (Γ_{12}) pour le phosphore total à trois intervalles d'échantillonnage

Pour le Ptot, la gamme d'indice est réduite par 3 en passant d'un intervalle mensuel à un intervalle hebdomadaire. L'intervalle d'échantillonnage a donc un rôle important d'attribuer à tort ou à raison la classe de qualité de l'eau pour les nutriments dont l'estimation est difficile.

La figure 7-10 représente pour quelques stations sélectionnées sur tous les nutriments, ce risque de mauvaise attribution de classe à un intervalle mensuel pour un taux de non-conformité supérieurs à 10%.

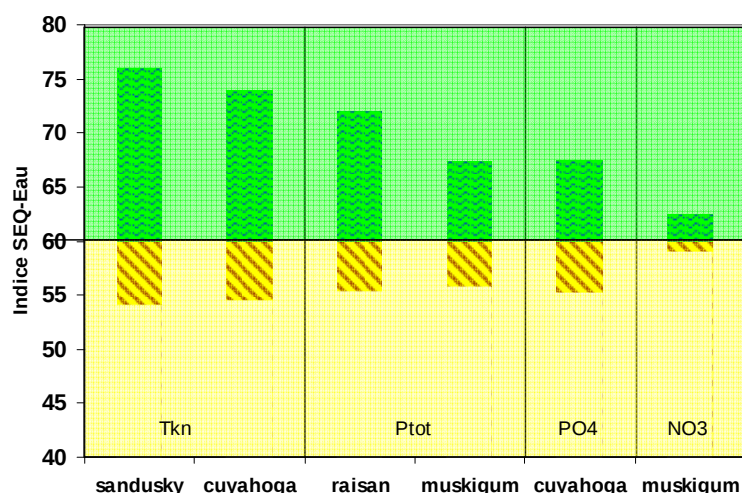


Figure 7-10 : Valeur des gammes à risque de déclassement et de surclassement au seuil de transition Vert-Jaune correspondant au « Bon Etat » écologique (Γ_{12}) pour un intervalle mensuel et pour les quatre nutriments

A l'instar de la figure 8-7, le nutriment le plus sensible à un risque de mauvaise attribution de classe de qualité est le TKN, le moins sensible étant les nitrates.

7.5.2 Prédiction du Taux Global de non-conformité associé à une classe de Qualité SEQ Eau.

Le gestionnaire de la qualité de l'eau peut être amené à juger de la fiabilité d'un état de lieux, constitué d'une grande quantité d'informations sous forme de classes SEQ Eau. Dans ce cas il ne dispose pas nécessairement de connaissance des valeurs des teneurs des polluants, mais seulement l'information « couleur ». Il est alors intéressant pour lui de pouvoir associer à chaque classe un niveau d'incertitude, fonction de l'intervalle avec laquelle l'échantillonnage a été réalisé.

La quantification des taux de non-conformité peut être mise à profit pour évaluer la fiabilité globale associée à une classe de qualité dans son entier. On qualifiera de Taux Global de non-conformité, noté P , le risque qu'une classe attribué d'une certaine couleur soit en réalité une manifestation statistique d'un C_{90ref} situé dans une autre classe.

Ce Taux Global est évalué en intégrant le taux de non-conformité sur l'ensemble du spectre des valeurs possibles de C_{90ref} , comme suit :

$$P = \int_{S_1}^{S_2} \delta(C_{90ref}) \cdot p(C_{90ref}) \cdot dC_{90ref}$$

Où $\delta(C_{90ref})$ représente la fonction « densité » normalisée (son intégrale sur la classe de concentrations valant 1) exprimant l'abondance relative des rivières ou des tronçons dans l'intervalle de concentration $[C_{90ref}; C_{90ref} + dC_{90ref}]$. Ne disposant d'aucune statistique sur cette densité, l'hypothèse est faite par la suite d'une répartition homogène des occurrences de toutes les concentrations en nutriments au sein d'une classe donnée. Nous prendrons donc toujours $\delta(C_{90ref}) = 1/(S_2 - S_1)$.

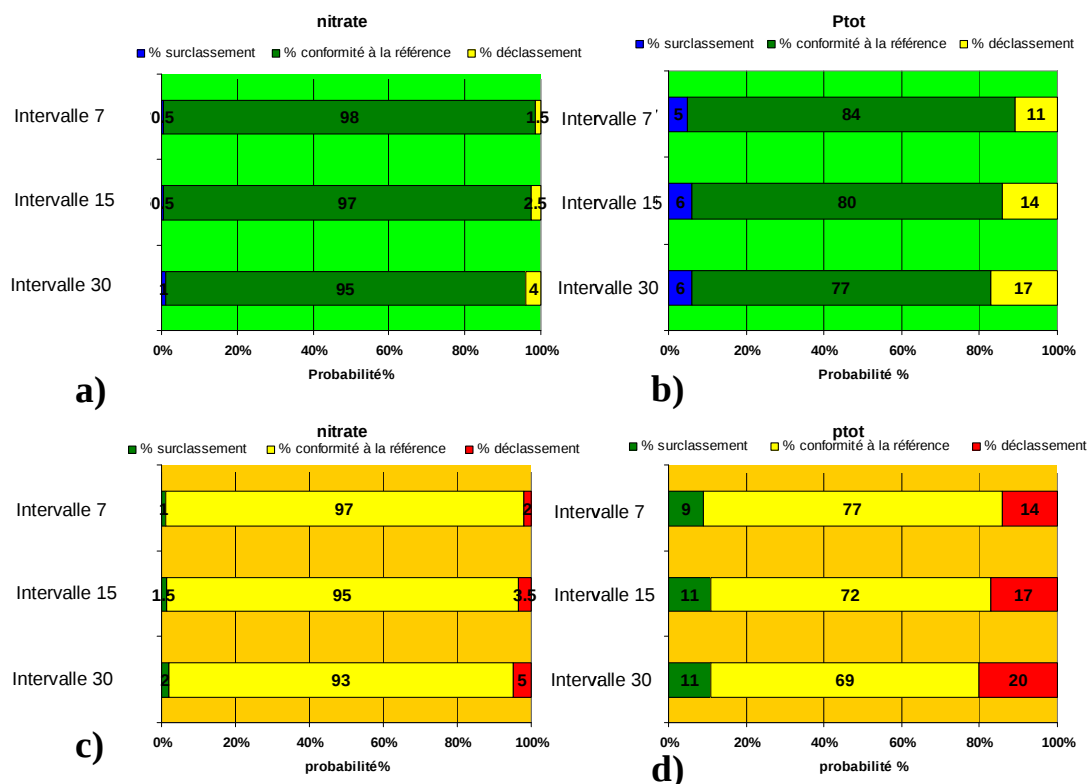


Figure 7-11: Probabilité globale de déclassement et surclassement associés aux classes vert (a et b) et jaune (c et d) selon l'intervalle d'échantillonnage pour les nitrates (a et c) et le phosphore total (b et d).

La figure 7-11 représente le panorama des risques de déclassement/surclassement associés respectivement aux classes vert (a et b) et jaune (c et d) pour le nitrate et le phosphore total, toutes stations confondues pour 3 fréquences d'échantillonnage.

La figure 7-11 montre qu'à raison de 12 mesures par an (Intervalle 30), 4% (Figure 7-11a) rivières et tronçons de qualité Vert se retrouveront en fait classés Jaune pour les nitrates et 17% (Figure 7-11b) pour le phosphore total. Ces valeurs descendent à 1.5% et 11% respectivement pour un intervalle hebdomadaire. Le risque qu'il soit surclassé en bleu est plus faible et est de 1% pour les nitrates et de 6% pour le phosphore total à un intervalle mensuel. La même lecture peut se faire pour la figure 7-12 (c et d) mais à partir d'une classe de qualité jaune qui peut être surclassée en vert ou déclassée en rouge.

Ces risques généraux ne peuvent pas décrire une situation particulière pour une rivière donnée, puisque pour une mesure particulière sa probabilité d'erreur dépend de la proximité de la concentration au seuil. Par contre ces évaluations de risques généraux ont un intérêt lorsqu'il s'agit de juger d'un jeu important de mesures de qualité SEQ Eau, acquis ou planifié, se rapportant à suffisamment de situations pour couvrir de manière homogène l'ensemble des valeurs de concentrations correspondant aux classes concernées. Par exemple le niveau de fiabilité d'un l'état des lieux SEQ Eau à l'échelle régionale peut être apprécié à l'aide des risques ici évalués.

Partie IV : Utilisation du système expert

8 Application au réseau de « qualité » du bassin de la Seine

Une application des résultats obtenus sur l'évaluation des méthodes de calcul des flux a été réalisée, sur le bassin de la Seine, pour optimiser la fréquence de suivis, le choix des méthodes de calcul des flux et déterminer les incertitudes sur les flux annuels de nitrate et de MES, au cours des 40 dernières années.

Dans un premier temps, Les indicateurs de variabilité hydrologique ($W_{2\%}$), hydrochimique et sédimentologique (b_{50sup}) ont été calculés aux différentes stations du réseau RNB (Réseau National de Bassin) sélectionnées. Ces indicateurs ont été spatialisés et ont permis de choisir la méthode la plus adaptée aux caractéristiques de chaque station.

Dans un second temps, les tendances sur ces flux ont été analysées depuis les années 1970 avec les incertitudes associées pour la méthode de calcul DWC largement utilisée par les chercheurs et les gestionnaires. L'analyse des tendances qui permet de déterminer l'impact réel de la gestion des bassins, peut se faire dorénavant en prenant en compte les incertitudes liées à l'échantillonnage discret.

8.1 Caractérisation de la variabilité hydrologique et géochimique des stations sur le réseau qualité du bassin de la Seine

La variabilité hydrologique ($W_{2\%}$) et hydrochimique/sédimentologique (b_{50sup}) a été calculée pour chacune des 64 stations sélectionnées (cf partie 2.2.4) à partir des débits en continu et des données discrètes de concentrations. Ces stations ont ensuite été réparties dans la matrice de variabilité définie dans cette thèse (cf table 4 chapitre 6). Le tableau 8-1 représente ainsi le nombre et la répartition par classe de $W_{2\%}$ et b_{50sup} des stations pour chaque type de matériaux :

Tableau 8-1 : Répartition et effectif pour chaque classe de la matrice de variabilité - $W_{2\%}$ / b_{50sup} - des stations sélectionnées

NO3	$b_{50sup} < -0.2$	$-0.2 < b_{50sup} < 0.2$	$0.2 < b_{50sup} < 0.8$	$0.8 < b_{50sup} < 1.4$	$b_{50sup} > 1.4$	Total
$W_{2\%} < 10$	2	25	8	0	0	35
$10 < W_{2\%} < 15$	1	24	1	0	0	26
$15 < W_{2\%} < 25$	0	3	0	0	0	3
MES	$b_{50sup} < -0.2$	$-0.2 < b_{50sup} < 0.2$	$0.2 < b_{50sup} < 0.8$	$0.8 < b_{50sup} < 1.4$	$b_{50sup} > 1.4$	Total
$W_{2\%} < 10$	0	5	8	14	8	35
$10 < W_{2\%} < 15$	0	1	7	14	4	26
$15 < W_{2\%} < 25$	0	0	0	3	0	3
Total	3	58	24	31	12	

Toutes les gammes de variabilité hydrochimique/sédimentologique sont représentées : la moitié des stations présente un b_{50sup} compris entre -0.2 et +0.2 (45%); 20% des stations, un b_{50sup} entre +0.2 et +0.8 ; 24%, un b_{50sup} entre +0.8 et +1.4 et 11% représente les conditions extrêmes de dilution ($b_{50sup} < -0.2$) ou de concentration ($b_{50sup} > +1.4$). Trois gammes de variabilité hydrologique sont définies avec une large proportion des conditions de $W_{2\%} < 10$ et compris entre 10 et 15, 55% et 41% respectivement. Trois stations seulement possèdent des $W_{2\%} > 15$.

Le bassin versant de la Seine présente dans son ensemble une variabilité hydrologique faible et une variabilité des concentrations de nitrate stable avec les débits et fortement concentrées pour les MES

8.2 Spatialisation des indicateurs $W_{2\%}$ et b_{50sup}

Les indicateurs de variabilité des flux d'eau (figure 8-1) et de qualité (figure 8-2) ont été spatialisés pour les stations sélectionnées sur le bassin de la Seine. Ces indicateurs vont permettre de déterminer, en fonction des méthodes de calcul et des intervalles d'échantillonnage, l'incertitude sur les flux à partir de l'abaque ou du système expert.

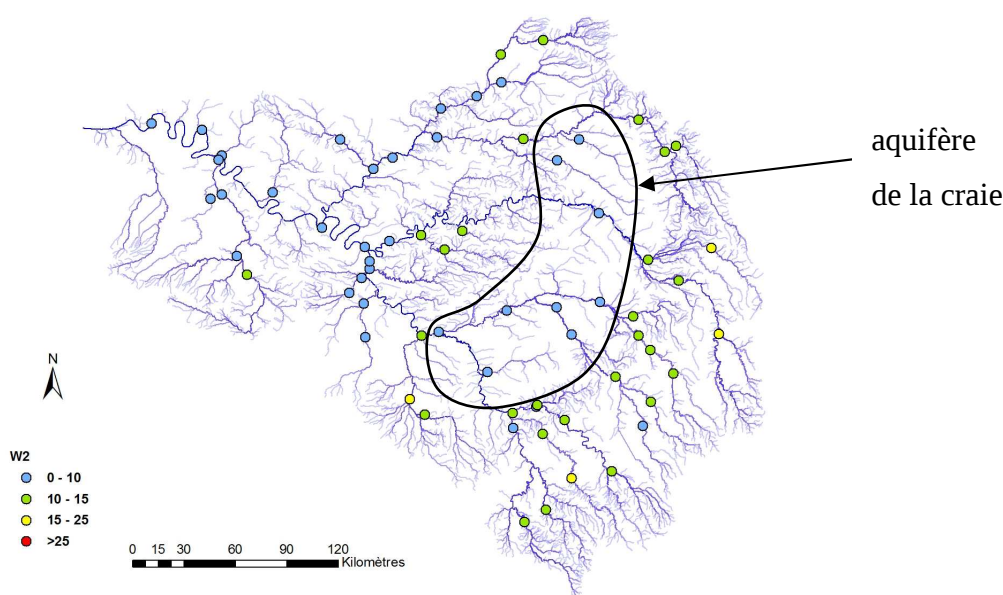


Figure 8-1: Spatialisation de l'indicateur du flux d'eau ($W_{2\%}$) pour les stations du bassin de la Seine drainant des superficies supérieures à 500 km²

Dans le bassin de la Seine, pour 55% des stations les $W_{2\%}$ sont inférieurs à 10%, pour 25% ils sont compris entre 10 et 15% et seulement 4% des stations ont des $W_{2\%}$ supérieurs à 15%. On observe des valeurs plus fortes ($>10\%$) dans les secteurs amont et plus faibles ($<10\%$) pour les bassins influencés par les aquifères de la craie qui limitent la variabilité hydrologique en raison d'une infiltration importante. Cette zone est visible sur la figure 8-1 où la densité du réseau de drainage est plus faible. Il faut noter qu'une part importante des stations sélectionnées correspond en fait à des

stations emboîtées le long des grands axes fluviaux (Seine, Marne, Oise, Yonne). Les stations correspondant à des ordres 3 et 4 sont donc limitées en nombre. De ce fait l'analyse spatiale poussée, par exemple avec l'usage du sol, n'a pas été testée.

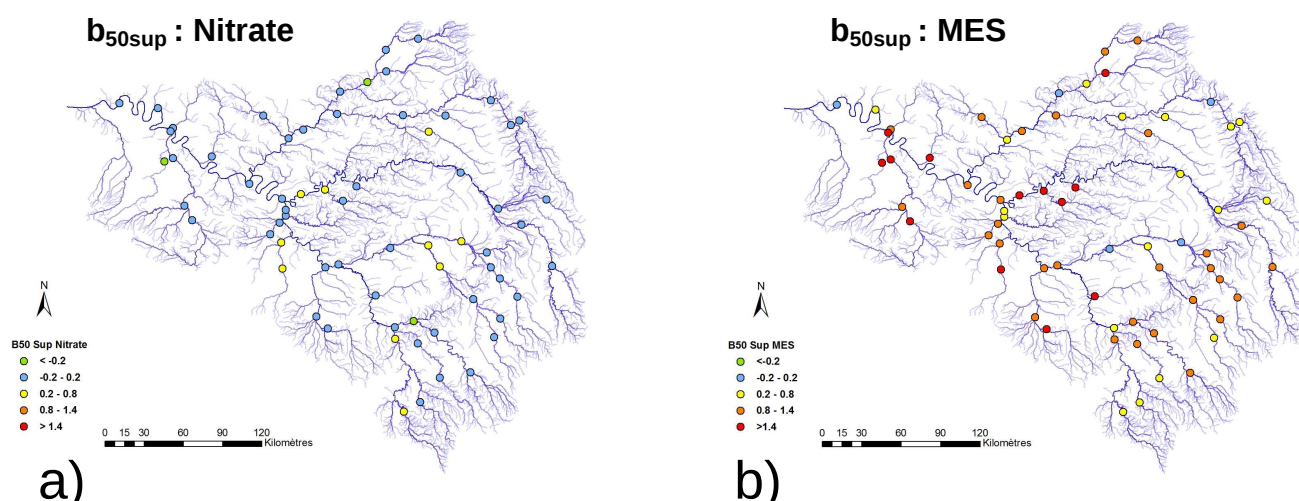


Figure 8-2: Spatialisation de l'exposant (b_{50sup}) de la relation C-Q pour les stations du bassin de la Seine (superficiés des bassins > 500 km²) : a) nitrates, b) MES

Le comportement des concentrations en nitrate est, stable avec le débit pour 80% des stations, dilué pour 4% et concentré pour 16%. Les indicateurs de variabilité des concentrations de MES couvrent quatre gamme de la matrice : 6% sont stables avec les débits ($-0.2 < b_{50sup} < 0.2$), 28% sont légèrement concentrés ($0.2 < b_{50sup} < 0.8$), 46% sont concentrés ($0.8 < b_{50sup} < 1.4$) et 20% sont très concentrés ($b_{50sup} > 1.4$).

La spatialisation des indicateurs de qualité pour les nitrates et les MES ne révèle pas, à première vue, une organisation spatiale évidente. De nombreux facteurs sont susceptibles de contrôler la structure spatiale de ces indicateurs. Ces facteurs de contrôle peuvent être liés à la géologie, à la nature des sols, à l'occupation des sols, au climat mais peuvent être aussi d'origine anthropique (régulation des cours d'eau, aménagement des BV, pratiques culturales...). Une étude plus approfondie des liens existants entre les indicateurs de qualité et ces différents facteurs de contrôle devrait permettre de mieux comprendre l'organisation spatiale observée ici.

Les incertitudes sur les flux de nitrates et de MES ont ensuite été calculées par la méthode DWC, recommandé par OSPAR, à un intervalle d'échantillonnage mensuel.

8.3 Incertitudes sur les flux annuels de nitrate et de MES par la méthode DWC à un intervalle d'échantillonnage mensuel.

Les flux annuels de nitrates sont calculés par la méthode DWC à un intervalle d'échantillonnage mensuel pour les stations du bassin de la Seine. Cette méthode offre de plus l'avantage de pouvoir estimer les incertitudes avec plus de précision grâce à l'exploitation de l'abaque (figure 8-3).

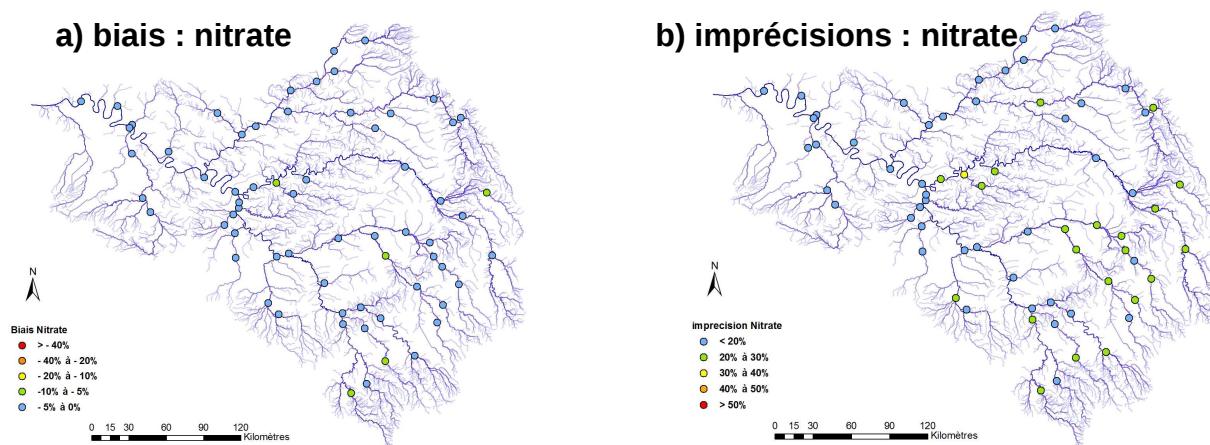


Figure 8-3 : Spatialisation des incertitudes sur les flux de nitrates estimés par la méthode DWC à partir d'un suivi mensuel : a) biais ; b) imprécisions.

Les biais des flux de nitrate sont inférieurs à 5% pour 92% des stations, le reste des stations (8%) présentant des biais inférieurs à 10%. L'ensemble des biais générés sur les flux de nitrate pour les stations du bassin de la Seine sont donc compris dans les gammes d'acceptations définies par le système expert, à savoir un biais inférieur à $\pm 10\%$. Les imprécisions sont pour 65% des stations inférieures à $\pm 20\%$, pour 33% des stations inférieures à $\pm 30\%$ et pour 2% des stations supérieures à $\pm 30\%$. On peut donc estimer que **pour 98% des stations, les imprécisions et les biais estimés sont dans les gammes d'acceptation ciblées par le système expert, à savoir $\leq \pm 30\%$** . La méthode DWC semble donc bien adaptée à l'estimation des flux de nitrate à un intervalle d'échantillonnage mensuel. Les biais et les incertitudes sur les flux annuels de MES générés par la méthode DWC à un intervalle d'échantillonnage mensuel pour les stations du bassin de la Seine (figure 8-4) présentent les caractères suivants :

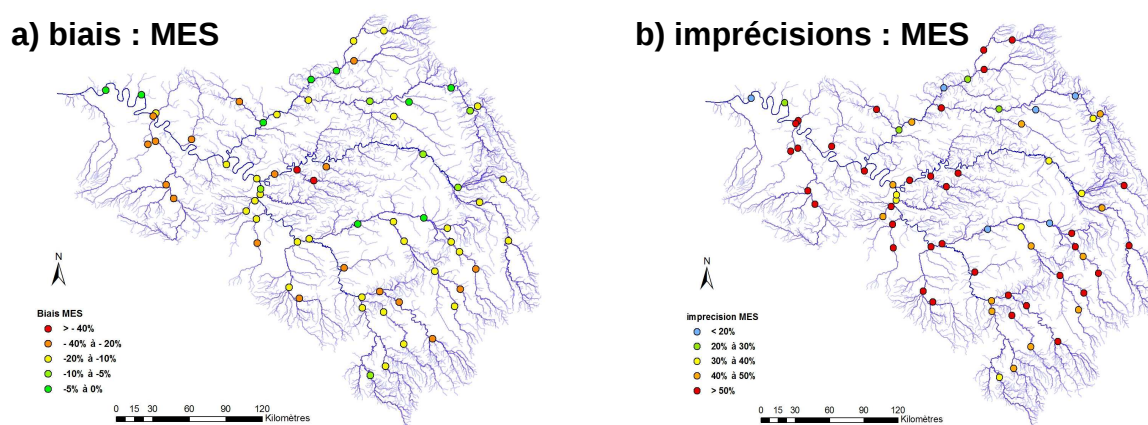


Figure 8-4 : Spatialisation des incertitudes des flux de MES par la méthode DWC à un intervalle mensuel : a) biais ; b) imprécisions

Les estimations pour les MES sont ici plus biaisées que dans le cas des nitrates avec seulement 20% des stations qui ont des biais inférieurs à 10%. Dans 31% des cas, les biais sont mêmes supérieurs à 20%.

Les imprécisions sont, elles, inférieures à 30% dans seulement 15% des cas. **Il y a donc moins de 15% des stations du bassin de la Seine où les flux de MES peuvent être estimés par la méthode DWC à un intervalle d'échantillonnage mensuel avec des biais $<\pm 10\%$ et des imprécisions $<\pm 30\%$.** Si l'on considère l'emploi de cette méthode pour estimer les flux annuels de MES, il faut donc réduire l'intervalle d'échantillonnage. L'intervalle optimal d'échantillonnage est défini par la suite pour la méthode DWC sur l'estimation des flux annuels de nitrate et de MES. Une autre option est de ne considérer que des flux interannuels à 3 ou 6 ans (voir chapitre 3.5.1)

8.4 Intervalle d'échantillonnage optimal : Méthode DWC

La combinaison des cartes 8-1 et 8-2, couplé aux matrices de méthodes élaboré aux chapitre 3, 4 et 5, nous permet d'établir deux types d'informations : (i) l'intervalle d'échantillonnage associé à une station pour une méthode donnée (figure 8-5) ; (ii) pour un intervalle d'échantillonnage donné, les méthodes de calcul recommandées en fonction d'objectif de performances prédéfinies.

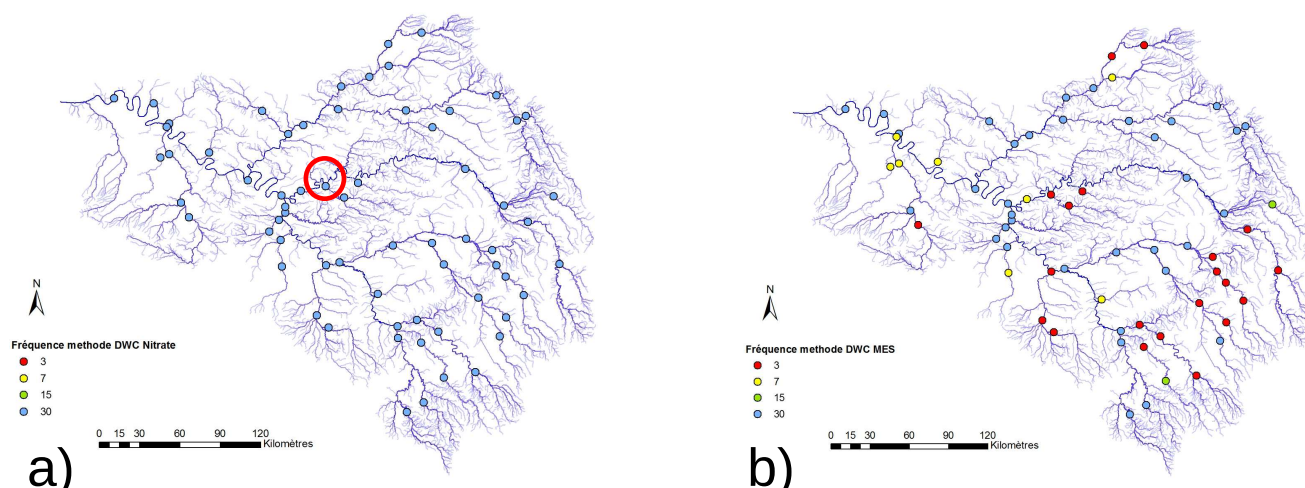


Figure 8-5: Spatialisation des intervalles d'échantillonnage par la méthode DWC pour estimer les flux (avec des biais $<\pm 10\%$ et des imprécisions $<\pm 30\%$) : a) nitrate, b) MES

Pour les nitrates, la figure 8-5a représente pour la méthode DWC, les intervalles de prélèvements pour estimer le flux avec un biais $<\pm 10\%$ et une imprécision $<\pm 30\%$. L'ensemble des stations peuvent être échantillonnées à un intervalle mensuel, la variabilité hydrologique et/ou hydrochimique de ce matériau étant peu élevée sur le bassin de la Seine. On peut cependant remarquer à partir de la figure 8-3, qu'une station (le Grand Morin à Montry : cercle rouge sur la figure 8-5) génère des incertitudes supérieures à 30%. Elle est malgré tout considérée ici comme acceptable à un intervalle mensuel. Cette station possède un $W_{2\%}=14.3$ pour un b_{50sup} de 0.3 et se retrouve donc à la limite entre deux cases de la matrice (transition $W_{2\%}$ inférieur ou supérieur à 15%). Pour un même b_{50sup} , si le $W_{2\%}$ avait

été de 15 alors il aurait fallu réduire l'intervalle à 15 jours. Ce cas montre les limites du système expert pour des stations dont les caractéristiques sont proches des seuils de transitions d'une case à une autre.

Pour les MES, la figure 8-5b représente les intervalles de prélèvements pour estimer les flux par la méthode DWC également avec un biais $<\pm 10\%$ et une imprécision $<\pm 30\%$. A l'inverse des nitrates, plusieurs intervalles sont recommandés : 3 jours dans les zones amont et 7 à 30 jours dans les zones aval. Avec l'emploi de cette méthode, il faut donc optimiser l'intervalle de prélèvement pour estimer au mieux le flux de MES ou passer aux flux interannuels.

8.5 Méthode optimale (intervalle d'échantillonnage mensuel)

Plutôt que de réduire l'intervalle d'échantillonnage, l'emploi d'autres méthodes de calcul à un intervalle mensuel est envisageable avec les mêmes critères de performances.

Les figures 8-6a et 8-6b indiquent pour chaque station la méthode la plus appropriée pour estimer les flux de nitrates et le flux de MES, respectivement. Les méthodes sélectionnées pour illustrer les stations sont dans cet exemple : DWC, SRC₅₀* et HSM. Dans le cas des nitrates, la méthode DWC peut être utilisée d'une manière homogène sur tout le bassin de la Seine (cf figure 8-5). Pour environ 20% des stations avec une variabilité hydrochimique et hydrologique plus élevée, d'autres méthodes sont également utilisables avec le même critère de performance, à savoir SRC₅₀* et HSM.

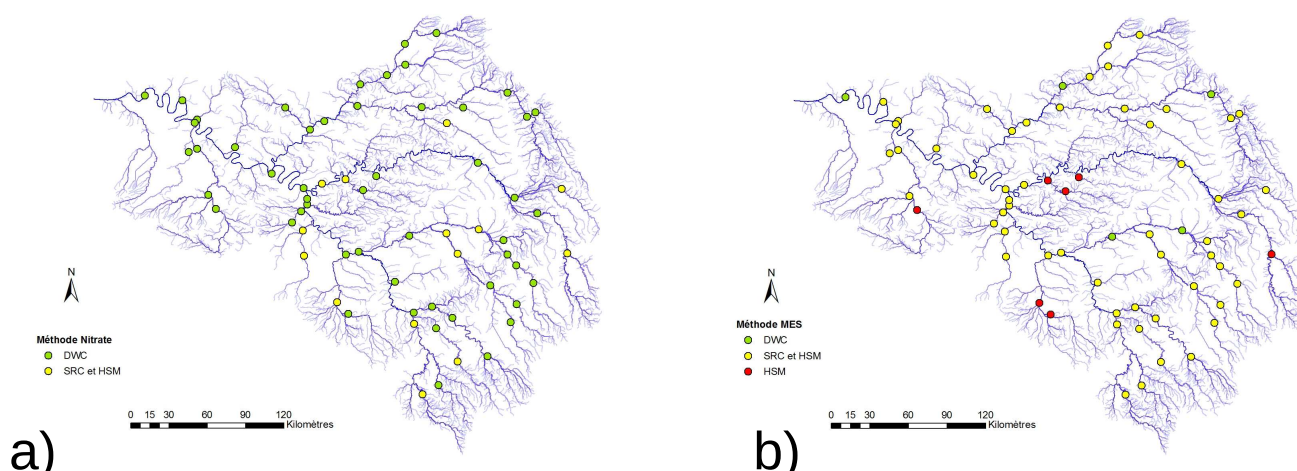


Figure 8-6: Spatialisation des méthodes recommandées à un intervalle d'échantillonnage mensuel pour estimer les flux annuels: a) nitrate, b) MES

Dans le cas des MES, la méthode HSM peut être utilisée pour estimer le flux de MES sur l'ensemble des stations et pour 7 d'entre elles (points rouges), elle est la seule utilisable à un intervalle mensuel. Pour 8% des stations dont la variabilité hydrologique et hydrochimique est peu élevée (points verts), la méthode DWC peut être également utilisée. Le tableau 8-2 présente pour chacune des stations la méthode recommandée pour une fréquence d'échantillonnage mensuel en fonction du type de matériaux (NO₃ et MES).

Il est donc recommandé pour un suivi mensuel d'utiliser la méthode DWC pour l'ensemble des stations nitrates avec des incertitudes définies pour un biais $\leq \pm 10\%$ et une imprécision $\leq \pm 30\%$. L'emploi de la méthode DWC permet d'utiliser l'abaque développée et corrigée par Moatar et al., 2010, et ainsi de quantifier avec précision les incertitudes associées à chaque station.

Pour l'estimation des flux de MES, la méthode DWC n'est, par contre, recommandée que pour 17% des stations. La forte variabilité des matières en suspension nécessite des méthodes plus élaborées pour son estimation. Ainsi les méthodes DWC, HSM et SRC₅₀* sont recommandées dans plus de 85% des stations avec les incertitudes cibles. L'emploi de la méthode DWC est envisageable mais pour des intervalles d'échantillonnage au moins inférieurs à 7 jours.

Tableau 8-2 : Méthodes recommandées à un intervalle d'échantillonnage mensuel pour estimer les flux de NO3 et MES sur les stations (>500km²) du bassin de la Seine

CODE STATION	Nom	Aire	W _{2%}	Nitrate			MES			
				b _{50sup}	Méthode	Intervalle	b _{50sup}	Méthode	Intervalle	Méthode intervalle mensuel
03012000	LA SEINE A NOGENT-SUR-SEINE	9081	6	0.08	DWC	30	-0.09	DWC	30	- - - DC
03018951	L'AUBE A VINETS	3471	9	0.23	DWC	30	0.00	DWC	30	- - - DC
03185210	LA SEINE A VATTVILLE-LA-RUE	73382	7	-0.03	DWC	30	0.00	DWC	30	- SRC50* - DC
03185210	LA SEINE A VATTVILLE-LA-RUE	73382	7	-0.03	DWC	30	0.00	DWC	30	- SRC50* - DC
03132870	L'OISE A SEMPIGNY	4291	8	-0.18	DWC	30	0.08	DWC	30	- - - DC
03158900	LA SUIPPE A SAINT-ETIENNE-SUR-SUIPPE	769	7	0.03	DWC	30	0.25	DWC	30	IRC* - - - DC
03166490	LE THERAIN A SAINT-LEU-D'ESSERENT	1221	6	-0.17	DWC	30	0.39	DWC	30	IRC* - - - DC
03131000	L'OISE A CONDREN	3302	7	-0.25	DWC	30	0.40	DWC	30	IRC* SRC50* - DC
03183460	LA SEINE A ROUEN	72232	7	-0.01	DWC	30	0.41	DWC	30	- SRC50* - DC
03104000	LA MARNE A MATOUGUES	6545	9	0.11	DWC	30	0.53	DWC	30	- SRC50* - DC
03063650	LA SEINE A CHOISY-LE-ROI 1	30671	8	0.01	DWC	30	0.59	DWC	30	IRC* SRC50* - DC
03006000	LA SEINE A MERY-SUR-SEINE	3889	8	0.26	DWC	30	0.77	DWC	30	IRC* - - - DC
03002000	LA SEINE A SAINTE-COLOMBE-SUR-SEINE	571	10	0.13	DWC	30	0.80	DWC	30	- SRC50* - DC
03160900	LA VESLE A CHALONS-SUR-VESLE	827	7	0.21	DWC	30	0.82	DWC	30	IRC* SRC50* - DC
03071550	L'ORGE A SAINT-GERMAIN-LES-ARPAJON	521	8	-0.09	DWC	30	0.82	DWC	30	- SRC50* - DC
03028000	L'YONNE A APOIGNY	3825	10	0.21	DWC	30	0.83	DWC	30	- SRC50* - DC
03136000	L'OISE A PONT-SAINT-MAXENCE	13535	8	-0.05	DWC	30	0.90	DWC	30	IRC* SRC50* - DC
03005200	LA SEINE A SAINT-LYE	3578	8	0.40	DWC	30	0.97	DWC	30	IRC* SRC50* - DC
03081000	LA SEINE A PARIS-12E--ARRONDISSEMENT	43575	8	0.06	DWC	30	0.98	DWC	30	- SRC50* - DC
03073000	L'ORGE A SAVIGNY-SUR-ORGE	922	10	-0.04	DWC	30	1.07	DWC	30	IRC* SRC50* - DC
03155470	L'AINSE A TROSLY-BREUIL	7867	8	0.01	DWC	30	1.08	DWC	30	- SRC50* - DC
03032000	L'YONNE A MONTEREAU-FAULT-YONNE	10839	10	0.06	DWC	30	1.10	DWC	30	- SRC50* - DC
03125000	LA SEINE A CARRIERES-SOUS-POISSY	61678	7	0.11	DWC	30	1.11	DWC	30	- SRC50* - DC
03174000	LA SEINE A POSES 1	64939	7	0.02	DWC	30	1.19	DWC	30	- SRC50* - DC
03069000	L'ESSONNE A BALLANCOURT-SUR-ESSONNE 2	1829	4	0.36	DWC	30	1.24	DWC	30	- SRC50* - DC
03165020	LE THERAIN A ROCHY-CONDE 2	868	6	-0.15	DWC	30	1.28	DWC	30	IRC* SRC50* - DC
03196000	L'AVRE A SAINT-GEORGES-MOTEL	888	9	-0.13	DWC	30	1.38	DWC	30	- SRC50* - DC
03199200	L'ITON A NORMANVILLE	1009	5	-0.20	DWC	30	1.42	DWC	7	IRC* SRC50* - DC
03111320	LA MARNE A GOURNAY-SUR-MARNE	12647	8	0.29	DWC	30	1.52	DWC	7	- SRC50* - DC
03193000	L'EURE A LERY	5982	6	-0.03	DWC	30	1.54	DWC	7	IRC* SRC50* - DC
03191700	L'EURE A LA CROIX-SAINT-LEUFROY	4585	7	0.04	DWC	30	1.55	DWC	7	- SRC50* - DC
03045000	LA VANNE A MALAY-LE-GRAND	974	5	0.06	DWC	30	1.68	DWC	7	IRC* SRC50* - DC
03066000	L'ESSONNE A GIRONVILLE-SUR-ESSONNE	738	5	0.23	DWC	30	1.72	DWC	7	- SRC50* - DC
03145000	LA SERRE A NOUVION-ET-CATILLON	1653	7	-0.12	DWC	30	1.79	DWC	7	- SRC50* - DC
03178000	L'EPTRE A FOURGES	1378	7	-0.05	DWC	30	1.80	DWC	7	IRC* SRC50* - DC
03149081	L'AINSE A ATTIGNY	2870	12	-0.02	DWC	30	-0.01	DWC	30	- - - DC
03151800	L'AINSE A BOURG-ET-COMIN	5529	13	0.06	DWC	30	0.25	DWC	30	- - - HSM DC
03146890	L'AINSE A MOURON	2286	12	0.01	DWC	30	0.49	DWC	30	- SRC50* HSM DC
03098000	LA SAULX A VITRY-EN-PERTHOIS	2140	11	-0.02	DWC	30	0.49	DWC	30	- SRC50* HSM DC
03024840	L'YONNE A AMAZY	731	10	0.35	DWC	30	0.57	DWC	30	- SRC50* HSM DC
03156995	L'AIRE A GRANDPRE 2	1011	13	0.04	DWC	30	0.70	DWC	30	- SRC50* HSM DC
03039000	L'ARMANCON A MIGENNES	3079	13	-0.04	DWC	30	0.71	DWC	30	- SRC50* HSM DC
03033580	LA CURE A FOISSY-LES-VEZELAY	553	10	0.05	DWC	30	0.75	DWC	30	- SRC50* HSM DC
03017000	L'AUBE A DOLANCOURT	1510	12	0.06	DWC	30	0.81	DWC	3	IRC* SRC50* HSM DC
03036000	LE SEREIN A LA CHAPELLE-VAUPELTEIGNE	1168	15	-0.02	DWC	30	0.81	DWC	3	IRC* SRC50* HSM DC
03090000	LA MARNE A LANEUVILLE-AU-PONT	2369	13	0.14	DWC	30	0.84	DWC	3	- SRC50* HSM DC
03130200	L'OISE A ORIGNY-SAINTE-BENOITE	1233	13	-0.06	DWC	30	0.89	DWC	3	- SRC50* HSM DC
03023000	LA VOIRE A LASSICOURT	812	15	0.09	DWC	30	0.92	DWC	3	- SRC50* HSM DC
03129020	L'OISE A ERLOY	756	12	-0.10	DWC	30	0.96	DWC	3	IRC* SRC50* HSM DC
03055000	LE LOING A MORET-SUR-LOING	3946	11	-0.04	DWC	30	0.97	DWC	3	- SRC50* HSM DC
03042190	L'ARMANCE A SAINT-FLORENTIN 3	610	14	-0.20	DWC	30	1.02	DWC	3	- SRC50* HSM DC
03004095	LA SEINE A BOURGUIGNONS	2371	11	0.13	DWC	30	1.03	DWC	3	- SRC50* HSM DC
03041000	LA BRENNIE A SAINT-REMY	785	15	0.10	DWC	30	1.04	DWC	3	- SRC50* HSM DC
03037650	L'ARMANCON A TRONCHOY	1992	13	0.04	DWC	30	1.05	DWC	3	- SRC50* HSM DC
03017400	L'AUBE A DIENVILLE	1576	11	0.17	DWC	30	1.05	DWC	3	- SRC50* HSM DC
03015000	L'AUBE A VILLE-SOUS-LA-FERTE	693	11	0.12	DWC	30	1.14	DWC	3	- SRC50* HSM DC
03006590	L'OURCE A AUTRICOURT	548	12	0.16	DWC	30	1.37	DWC	3	- SRC50* HSM DC
03057000	L'OUANNE A GY-LES-NOINAINS 2	884	15	-0.07	DWC	30	1.42	DWC	3	- SRC50* HSM DC
03189975	L'EURE A VILLEMEUX-SUR-EURE	1988	11	-0.01	DWC	30	1.47	DWC	3	- SRC50* HSM DC
03114000	LE PETIT MORIN A SAINT-CYR-SUR-MORIN	612	11	0.17	DWC	30	1.52	DWC	3	- SRC50* HSM DC
03118000	LE GRAND MORIN A POMMEUSE	777	13	0.14	DWC	15	1.87	DWC	3	- SRC50* HSM DC
03053000	LE LOING A CHALETTE-SUR-LOING 2	2297	15	-0.02	SRC50*	30	0.83	DWC	3	- SRC50* HSM DC
03095000	LE ROGNON A DOULAINCOURT-SAUCOURT	630	16	0.07	IRC*, SRC50*	30	0.91	DWC	3	- SRC50* HSM DC
03101000	L'ORNAIN A FAINS-VEEL	833	17	0.06	SRC50*	30	0.74	DWC	15	- SRC50* HSM DC

Les Agences de l'eau ne calculent pas les flux pour chaque bassin. Les tendances sur l'évolution des flux et leurs incertitudes sont donc importantes pour évaluer l'impact des gestions mises en œuvre sur les différents bassins et ainsi aider la prise de décision.

8.6 Analyse des tendances sur les flux de nitrates et de MES depuis les années 1971

L'analyse des tendances est ici réalisée, pour trois stations de la Seine (Ablon, Poissy, Poses), la Marne à Charenton, l'Oise à Conflans-Sainte-Honorine. La méthode DWC est utilisée ici pour évaluer les flux de nitrate à partir de mesures mensuelles ou bimensuelles et l'abaque est utilisé pour déterminer les incertitudes. Pour la Marne à Charenton et l'Oise à Conflans-Sainte-Honorine les flux annuels de référence basés sur les données journalières de 1995 à 2004 et de 1997 à 2004 respectivement, sont ajoutés aux graphiques (figure 8-7).

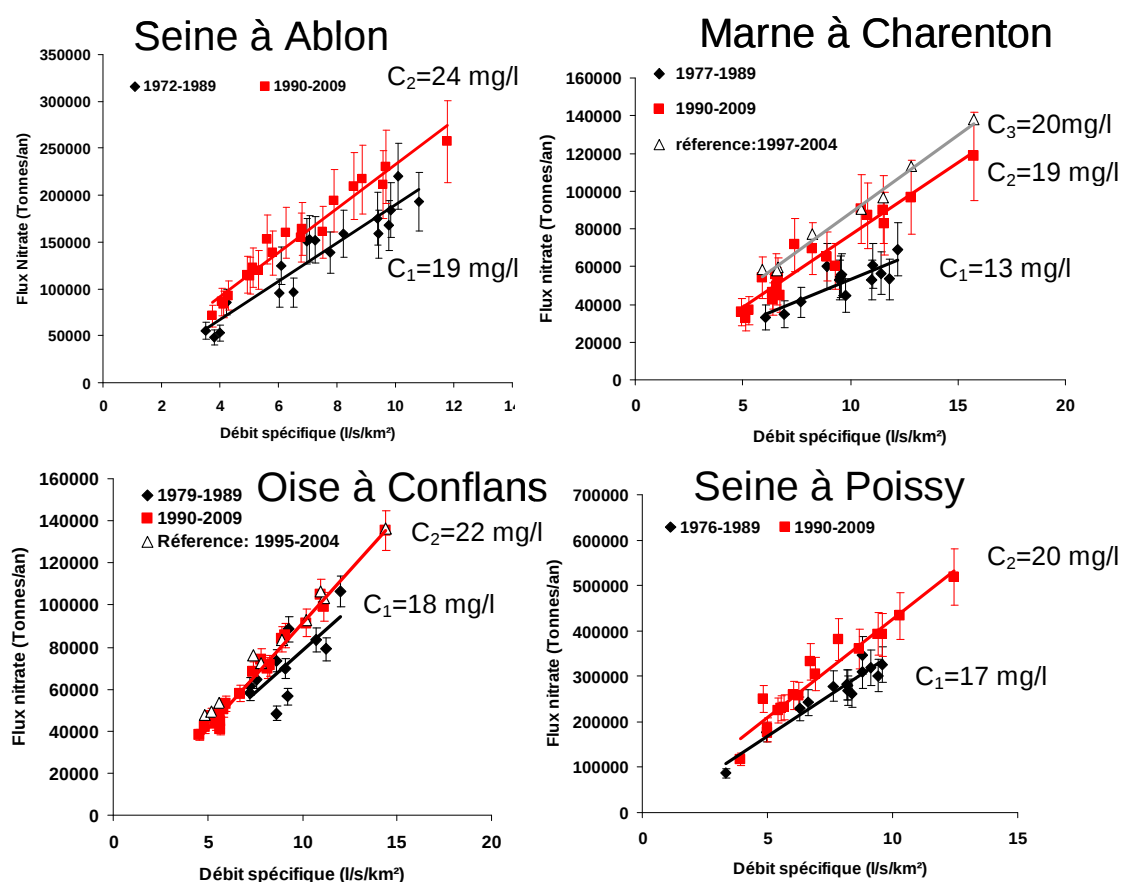


Figure 8-7 : Flux annuels de nitrate calculés par la méthode DWC pour quatre stations du bassin de la Seine en fonction des débits spécifiques avec les incertitudes calculées par l'abaque (Moatar et al., 2006) ; (intervalle mensuel, période de 1970 à 1989 et de 1990 à 2009).

Depuis 1950, les zones urbaines se sont développées rapidement atteignant leur apogée au début des années 1980. Simultanément, le changement des pratiques agricoles (utilisation de fertilisants synthétiques et assèchement des zones humides) a provoqué une augmentation sans précédent des sources diffuses de nitrates (Billen et al., 2007). Depuis les années 1990, la stabilisation des populations sur le bassin de la Seine et l'amélioration des rejets des stations d'épuration ont permis de réduire les sources ponctuelles de nitrates. Cependant, les sources diffuses provenant du lessivage des sols liées à l'agriculture intensive et de la contamination des nappes restent

majoritaires. Ces considérations nous ont amené à distinguer deux périodes : une avant 1990 et une après 1990.

Les flux annuels de nitrates ont tendance à augmenter depuis les années 1990 sur les stations sélectionnées. La concentration moyenne en nitrate calculée à partir des années 1990 (C_2) est 20% plus élevée que celle calculée de 1970 à 1989 (C_1). Cette augmentation peut s'expliquer malgré une pratique agricole plus réglementée par le temps de résidence des nitrates dans les nappes. Ayraud, en 2005, montre que celui-ci peut être de 18 ans en moyenne pour les nitrates sur des bassins bretons et supérieur à 50 ans dans les zones profondes de l'aquifère. Ainsi la concentration actuelle des nitrates dans les eaux de surface est influencée par les pratiques agricoles des 20 dernières années.

Les flux et leurs incertitudes sont bien estimés puisque les flux annuels de référence issus de la base de données journalières, pour les stations Oise et Marne, sont systématiquement compris dans l'intervalle défini par l'abaque.

La figure 8-8 représente pour les mêmes stations les flux annuels de MES estimés à partir des mesures mensuelles par la méthode HSM en considérant une imprécision $< \pm 30\%$.

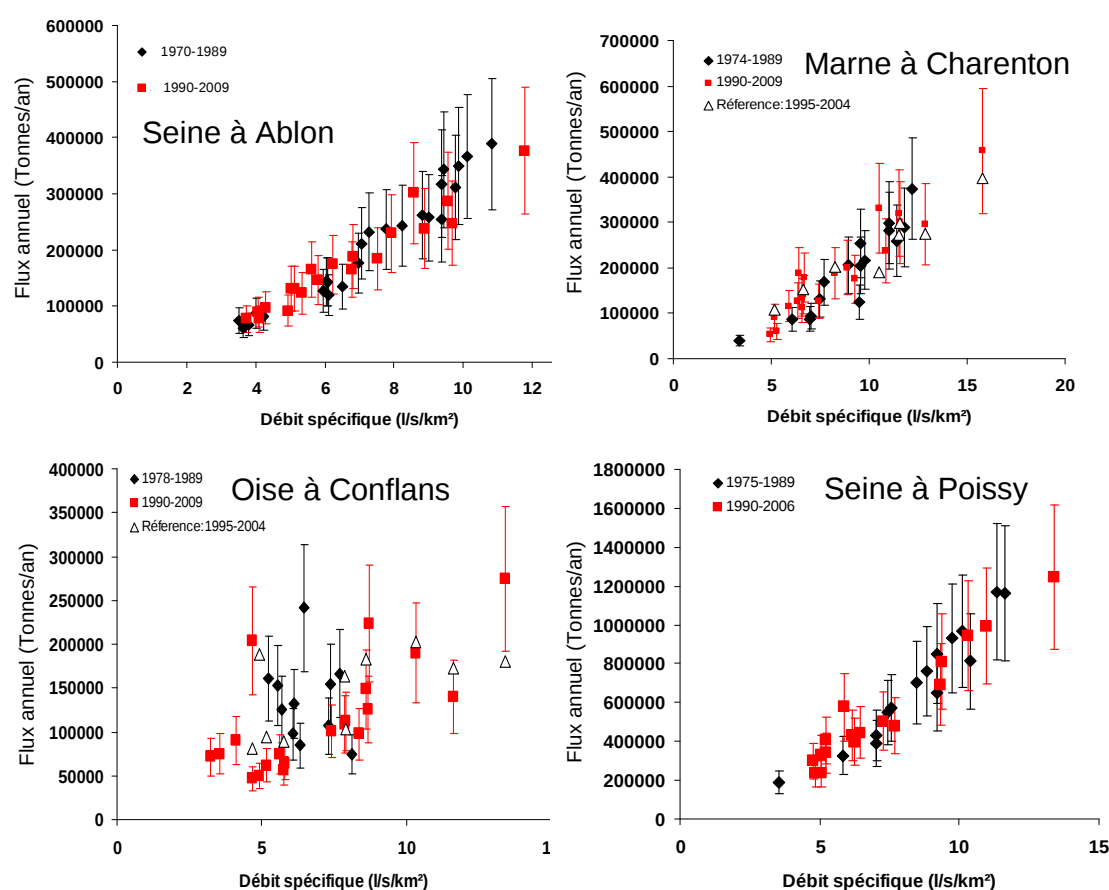


Figure 8-8 : Flux annuels de MES calculés par la méthode HSM pour quatre stations du bassin de la Seine en fonction des débits spécifiques avec les incertitudes définies par le système expert (intervalle mensuel, période de 1970 à 1989 et de 1990 à 2009).

Aucune tendance significative n'apparaît sur les flux annuels de MES (figure 8-8) depuis les années 1970 sur les stations sélectionnées. Les flux augmentent linéairement avec les débits à l'exception de la station Oise à Conflans. Cette dispersion des flux annuels est peut être due à l'éloignement des stations hydrométriques et qualité qui rend l'estimation difficile pour un matériau aussi variable. Cette station se situe à l'exutoire du bassin de l'Oise et les mesures peuvent être fortement influencées par la Seine qui peut remonter à ce niveau.

Les mêmes calculs ont été réalisés sur la station Seine à Poses qui est échantillonnée à un intervalle bimensuel. Les flux de nitrate sont estimés par DWC et les imprécisions par l'abaque, les flux de MES sont estimés par HSM (imprécisions $< \pm 30\%$).

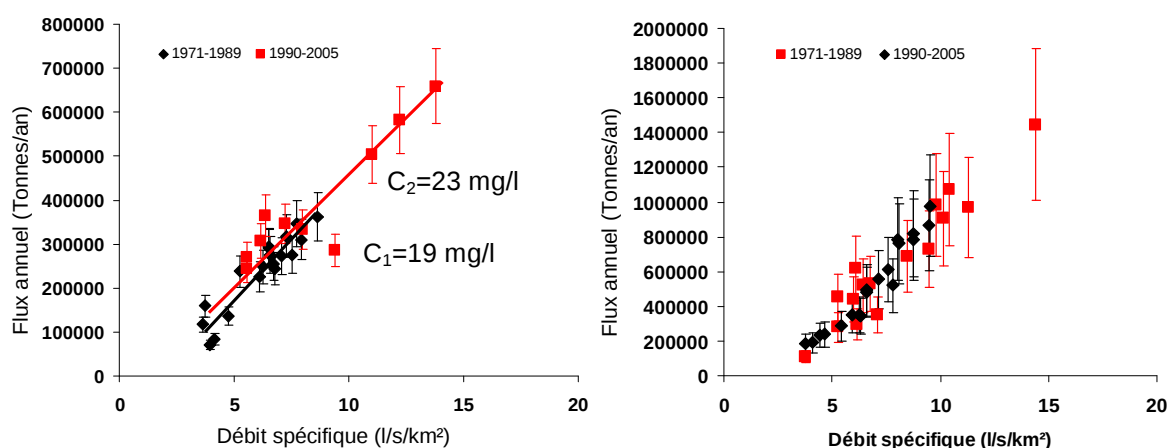


Figure 8-9 : Flux annuels de nitrate calculés par la méthode DWC avec les incertitudes calculées par l'abaque et sur les flux annuels de MES calculés par la méthode HSM avec les incertitudes définies par le système expert en fonction des débits spécifiques pour la Seine à Pose (intervalle bimensuel, période de 1971 à 1989 et de 1990 à 2009).

A Poses, les flux annuels, en nitrate comme en MES, dépendent en premier lieu des débits annuels. De plus aucune tendance significative à long terme, de 1971 à 2005, n'apparaît pour les flux annuels de nitrate ou de MES (figure 8-9). Pour les MES ceci est similaire aux résultats observés pour les autres stations. Pour les nitrates, compte tenu de l'incertitude des bilans annuels, aucune tendance positive ou négative n'est observée à Poses sur les flux. Cette station ne répercute pas l'augmentation générale des flux de +20% observée de 1976/1989 à 1990/2009 (figure 8-7) à la station de Poissy, situé après le confluent Seine-Oise en amont de Poses.

8.7 Comparaison des flux estimés avec données journalières et mensuelles

Les flux annuels de nitrates étant bien estimés à un intervalle d'échantillonnage mensuel, nous nous focalisons ici sur les MES qui sont les matériaux les plus variables. La station sélectionnée est l'Oise à Conflans-Sainte-Honorine (Station de mesure de l'Agence de l'Eau Seine Normandie, suivis mensuels : BV= 14200 km²) dont nous pouvons comparer les résultats obtenus avec ceux sur l'Oise à Méry (Station SEDIF, données journalières, BV= 16972 km²) disponible dans notre base de données.

Les deux stations sont distantes de 21km correspondant à environ un jour de transit de l'eau. Les chroniques de débits et de concentrations journalières vont de 1995 à 2004.

Les flux de MES calculés par la méthode HSM à un intervalle d'échantillonnage mensuel pour la station Oise à Méry peuvent donc être comparés avec ceux de la station Oise à Conflans. Les flux calculés pour chaque simulation (tirets noirs) ainsi que le flux de référence (en bleu) sont également représentés sur la figure 8-10. Ainsi le flux calculé à partir des données réelles mesurées (en rouge) s'ajuste parfaitement aux flux calculés par les simulations d'échantillonnage. Les simulations d'échantillonnages générés par la technique de Monte-Carlo permettent donc d'illustrer parfaitement un cas concret.

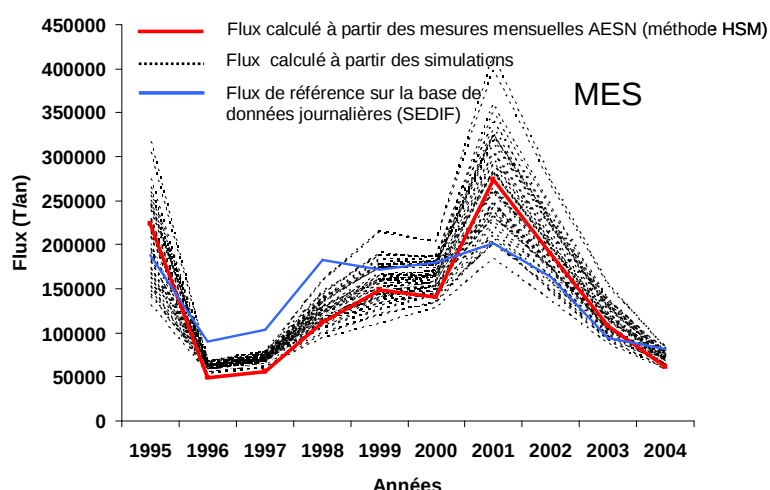


Figure 8-10 : Distribution des flux annuels de MES générés par la méthode HSM à partir des simulations et des mesures effectuées sur l'Oise à Conflans-Sainte-Honorine à un intervalle mensuel et du flux annuel de référence calculé à partir de la base de données journalières

Les erreurs générées par la méthode HSM sont comparées à celles générées par DWC (Figure 8-11), sont notées également les gammes d'incertitudes définies par le système expert, à savoir $\pm 30\%$. Il est à rappeler que la matrice est construite sur les incertitudes interannuelles. L'erreur interannuelle générée par la méthode HSM est donc bien comprise dans l'intervalle $\pm 30\%$ et justifie l'emploi de cette méthode pour ce matériau. A l'inverse l'erreur interannuelle générée par DWC se situe bien en dehors des gammes prédéfinies et justifie le fait que cette méthode ne soit pas recommandable pour évaluer le flux de MES à un intervalle d'échantillonnage mensuel.

Les erreurs annuelles sur les flux annuels de MES se comportent différemment selon les méthodes. La méthode HSM, pour laquelle les erreurs annuelles se situent la plupart du temps dans la gamme $\pm 30\%$ peut être recommandable pour la plupart des années sauf pour 1996 à 1998. Par contre les erreurs annuelles générées par DWC sont en dehors de la gamme $\pm 30\%$ pour quasiment toutes les années sauf 2003. La méthode HSM, même si elle peut générer des erreurs importantes certaines années, reste la plus performante pour estimer le flux de MES à l'échelle annuelle et interannuelle.

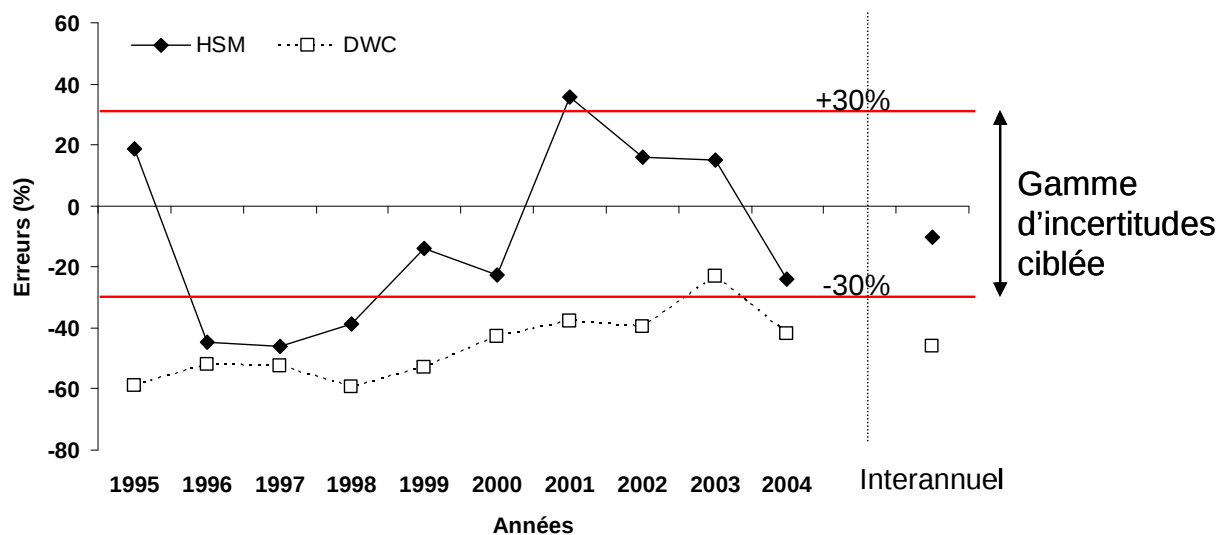


Figure 8-11 : Flux annuels de MES et leurs erreurs : distribution des erreurs annuelles et interannuelles générées par HSM et DWC. Mesures effectuées à un intervalle mensuel (Oise à Conflans-Sainte-Honorine, 1995-2004)

Conclusion et Perspectives

L'originalité de la thèse est de caractériser la temporalité fine de la qualité des eaux (durée des flux, flux annuels, quantiles des concentrations) sur la base de séries discrètes telles que celles qui sont générées par les gestionnaires des bassins, en lui associant une incertitude. Nous avons considéré ici des matériaux très divers (matières en suspension, nutriments dissous et totaux, ions dissous) et des bassins couvrant une grande gamme de variabilité hydrologique. Nous avons également testé neuf méthodes de calcul des flux innovantes ou couramment utilisées par les chercheurs et gestionnaires. Les suivis discrets ont été simulés à partir d'une très grande base de données, 2000 années-stations de concentrations et flux journaliers sur des bassins versants de nature très contrastée en France, Europe et Etats-Unis (taille 600 km² à 1 000 000 km²). A partir de ces données journalières, nous avons simulé à l'aide des tirages au sort de Monte Carlo, des suivis discrets à différents intervalles d'échantillonnage sur lesquels les métriques de temporalité ont été déterminées. Les flux ont été évalués par neuf méthodes, dont trois sont innovantes, classées en cinq groupes 1) méthodes de moyennes pondérées par les débits (DWC), 2) régression linéaire (IRC), 3) méthodes de régression segmentée au débit médian SRC₅₀, 4) méthodes de séparation d'hydrogrammes (HS et HSM), 5) méthode de distribution statistique des concentrations et des débits (DC), développée récemment par l'INRS ETE par Mailhot et al., testée sur un panel de 25 stations aux caractéristiques hydrologiques et hydrochimiques contrastées. Certaines de ces méthodes ont aussi été évaluées après avoir appliqué des facteurs de correction spécifiques, comme celle de Ferguson (DWC*, IRC* et SRC₅₀*). Pour chaque méthode de calcul, la comparaison des flux annuels estimés à partir des suivis discrets et des flux annuels de référence (calculés à partir des données journalières) permet d'évaluer une population d'erreurs à partir de laquelle on détermine les incertitudes des flux constituées de biais (erreur systématique : médiane des erreurs) et d'imprécision (écart des déciles des erreurs).

Deux métriques innovantes sont utilisées dans la thèse : (i) La variabilité hydrologique qui est caractérisée par l'**indicateur de durée des flux d'eau transportés en 2% du temps** pendant les plus forts débits ($W_{2\%}$) ; (ii) la variabilité hydrochimique ou sédimentologique qui est caractérisée par l'**exposant tronqué (b_{50sup})** de la relation concentration – débit pour les plus forts débits (b_{50sup}). **Le coefficient b_{50sup} permet ainsi de différencier les types de matériaux en plusieurs catégories par leur comportement lors de crues (dilué, stable, concentré)** d'après les relations concentrations -débits en hautes eaux, qui transportent de 66 à 99.9% des flux, et non plus par leur nature chimiques ou biochimique.

Le premier résultat important concerne les incertitudes des différentes méthodes de calcul des flux qui ont été reliées à la variabilité hydrologique ($W_{2\%}$) et hydrochimique ou sédimentologique des matériaux fluviaux (b_{50sup}). Pour les constituants hydrochimiques dilués (relation concentration débit négative, $b_{50sup} < -0.2$) ou stables avec les débits ($-0.2 < b_{50sup} < 0.2$) comme les ions dissous et certains nutriments, l'ensemble des méthodes sauf la méthode basée sur la séparation de l'hydrogramme (HS) permettent une estimation des flux annuels entre -20% et +20% avec un suivi mensuel. Si on considère les constituants faiblement concentrés qui présentent une augmentation modérée des concentrations avec les débits ($+0.2 < b_{50sup} < +0.8$), généralement le cas des nutriments totaux et des MES à certaines stations, toutes les méthodes testées avec facteurs de correction sont

possibles avec un intervalle d'échantillonnage mensuel. Pour les constituants fortement concentrés et pour les bassins de forte variabilité hydrologique, -cas des MES et des polluants associés dans des bassins de taille moyenne et/ou de régimes hydrologiques peu régulés ($W_{2\%} > 15\%$) - seules les méthodes de séparation d'hydrogramme modifiées (HSM) et basées sur la distribution statistique des concentrations (DC) sont utilisables. Les autres méthodes ne sont recommandables qu'à conditions de prendre des intervalles de surveillance plus élevés (fréquence hebdomadaire ou moins).

Si on adopte comme incertitudes ciblées des biais $< \pm 10\%$ et des imprécisions $< \pm 30\%$, l'optimisation d'utilisation des différentes méthodes peut se résumer par une matrice combinant les deux métriques de variabilité $W_{2\%}$ et b_{50sup} (Tableau 1).

Tableau 1: Méthodes de calculs recommandées et les intervalles d'échantillonnage associés pour estimer au mieux le flux de matériaux en fonction de la matrice générale de la variabilité hydrologiques ($W_{2\%}$) et hydrochimique des stations (b_{50sup}) ; (30, 15, 7, 3 = intervalle d'échantillonnage acceptable en jours)

	$b_{50sup} < -0.2$	$-0.2 < b_{50sup} < 0.2$	$0.2 < b_{50sup} < 0.8$	$0.8 < b_{50sup} < 1.4$	$b_{50sup} > 1.4$
$W_{2\%} < 10$	DWC DWC* (30) IRC IRC* (30) SRC ₅₀ SRC ₅₀ * (30) HS HSM (30) DC (30)	DWC DWC* (30) IRC IRC* (30) SRC ₅₀ SRC ₅₀ * (30) HS HSM (30) DC (30)	DWC DWC* (30) IRC* (30) SRC ₅₀ * (30) HSM (30) DC (30)	DWC DWC* (30) IRC* (30) SRC ₅₀ * (30) HSM (30) DC (30)	DWC DWC* (7) SRC ₅₀ * (30) HSM (30) DC (30)
$10 < W_{2\%} < 15$	DWC DWC* (30) IRC IRC* (30) SRC ₅₀ SRC ₅₀ * (30) HSM (30) DC (30)	DWC DWC* (30) IRC IRC* (30) SRC ₅₀ SRC ₅₀ * (30) HSM (30) DC (30)	DWC DWC* (30) IRC* (30) SRC ₅₀ * (30) HSM (30) DC (30)	DWC DWC* (3) IRC* (30) SRC ₅₀ * (30) HSM (30) DC (30)	DWC DWC* (3) SRC ₅₀ * (30) HSM (30) DC (30)
$15 < W_{2\%} < 25$	DWC DWC* (30) IRC IRC* (30) SRC ₅₀ SRC ₅₀ * (30) HSM (30) DC (30)	DWC DWC* (30) IRC IRC* (30) SRC ₅₀ SRC ₅₀ * (30) HSM (30) DC (30)	DWC DWC* (15) SRC ₅₀ * (30) HSM (30) DC (30)	DWC DWC* (3) IRC* (3) SRC ₅₀ SRC ₅₀ * (3) HSM (30) DC (30)	DWC DWC* (3) IRC* (3) SRC ₅₀ SRC ₅₀ * (3) HSM (30) DC (30)
$W_{2\%} > 25$	DWC DWC* (30) IRC IRC* (30) SRC ₅₀ SRC ₅₀ * (30) HSM (30) DC (30)	Non documenté	Non documenté	DWC DWC* (3) IRC* (3) SRC ₅₀ SRC ₅₀ * (3) HSM (3) DC (30)	DWC DWC* (3) IRC* (3) SRC ₅₀ SRC ₅₀ * (3) HSM (3) DC (30)

La méthode des distributions des concentrations de Mailhot et al. (2008) (DC) consiste à considérer la concentration d'un constituant issue d'une loi de probabilité caractérisée par des paramètres qui peuvent être estimés en fonction des débits et du jour dans l'année. En comparaison des autres méthodes, les incertitudes générées par DC sont relativement faibles. Avec cette méthode, les flux de MES pour des bassins ayant des concentrations extrêmes sont moins biaisés grâce à un meilleur ajustement du modèle sur les forts débits. Même si les incertitudes sont parfois élevées pour des stations bien spécifiques, elle est l'une des méthodes les plus performantes pour évaluer le flux de MES.

Lorsque la méthode des moyennes pondérées DWC est recommandable, un abaque permet de déterminer, quel que soit le type de matériaux, l'incertitude associée à la méthode pour une fréquence de suivi donné. Cet abaque est basé sur la métrique $M_{2\%}$ de durée des flux, elle-même estimable sur la base de $W_{2\%}$ et b_{50sup} . Cet abaque initialement développé pour le cas des matières en suspensions et des nutriments non-dilués (Moatar et al., 2007) et révisé pour des éléments fortement dilués (Moatar et al., 2010). Un travail en cours permettra de relier directement les incertitudes des flux à $W_{2\%}$ et b_{50sup} .

Un autre résultat de ce travail concerne les incertitudes sur le quantile annuel 90% des concentrations (C_{90}) qui est une des métriques utilisées par la Directive Cadre sur l'Eau. Elles ont été simulées pour les nutriments, sur la base des suivis journaliers effectués sur les tributaires du Lac Erie. Il s'agit d'évaluer l'incertitude du C_{90} en fonction du type de nutriments et de la fréquence de suivi, mais également d'estimer la probabilité de non-conformité du C_{90} par rapport à une valeur seuil (« Bon état-Mauvais état » comme c'est le cas dans le Système d'Evaluation de l'Etat des Eaux). La gamme d'indice à risque, définie comme la gamme de concentrations présentant un risque de mauvaise attribution d'une classe supérieur à 10%, est réduite par trois en passant d'un intervalle mensuel à hebdomadaire : le type de nutriment le plus sensible étant l'azote Kjeldahl puis le phosphore total, l'orthophosphate et les nitrates.

Enfin, une première application de la méthodologie sur les flux mise en œuvre dans le cadre de cette thèse est présentée pour le cas des matières en suspension et des nitrates du réseau de qualité de l'eau du bassin de la Seine (64 stations). Après spatialisation des indicateurs de variabilités ($W_{2\%}$ et b_{50sup}), avec un suivi de qualité des eaux mensuel, nous avons caractérisé les stations par la matrice générale de variabilité. Ainsi en considérant une incertitude cible de $\pm 10\%$ pour les biais et $\pm 30\%$ pour les imprécisions à l'échelle annuelle, il est recommandé pour estimer les flux de nitrate d'utiliser la méthode DWC dans plus de 95% des stations. Pour estimer le flux de MES il est par contre recommandé d'utiliser la méthode HSM ou SRC_{50}^* dans plus de 80% des stations ou la méthode DWC à un intervalle de sept jours au moins. Une autre application porte sur les chroniques des flux annuels sur cinq stations sélectionnées : les flux annuels ont été recalculés avec leurs incertitudes, les tendances sur les flux de nitrates depuis les années 1970 ont ainsi pu être déterminées par la méthode DWC compte tenu de ces incertitudes.

Les résultats de la thèse sont donc de deux ordres : (1) fondamental, avec la mise en relation des incertitudes avec les deux facteurs de contrôle $-W_{2\%}$ et b_{50sup} qui caractérisent les variabilités des débits et des matériaux ; (2) appliqué, avec l'optimisation des suivis en terme de fréquences et durée de calcul des flux et la détermination des incertitudes sur les populations de flux déjà publiées. Faute de chroniques journalières de micropolluants (pesticides, métaux..) nous n'avons pas pu considérer les incertitudes associées aux flux. Il faudrait sans doute reconstituer des chroniques artificielles sur la base des rares études pilotes et générer des longues séries sur lesquelles des tirages Monte-Carlo seront effectués pour simuler des suivis discrets. Le champ ouvert par ce travail demeure à exploiter.

Ce travail constitue le premier pas vers l'élaboration d'un système expert pour optimiser les réseaux de surveillance de qualité des eaux. Ce système peut encore être amélioré et complété par l'ajout de nouveaux indicateurs pertinents disponibles à partir d'un suivi discret. Il peut également être testé et

optimisé par d'autres méthodes de calcul afin de réduire si possible la gamme d'incertitudes prédéfinie. Ce système n'est donc pas figé et peut évoluer en fonction des nouvelles connaissances générées.

Dans ce travail, l'indicateur b_{50sup} a principalement été étudié car il représente la majeure partie des flux notamment pour les MES et SDT. Cependant pour des matériaux tels que les nutriments, l'étude de l'indicateur b_{50inf} , exposant de la relation C-Q pour les valeurs inférieures au débit médian, pourrait être envisageable pour mettre en évidence des processus comme la dénitrification.

Delmas et al., en 2009, testent une méthodologie pour estimer un index de flux de sédiment à une large échelle spatiale sur 29 bassins versants européens. Cette approche conceptuelle basée sur des indicateurs de processus (érosion, dépôts, transfert) tente d'expliquer les flux de sédiments à l'exutoire de ces bassins. Cette approche couplée au système expert permettrait d'établir à large échelle (française ou européenne), une carte des flux de sédiments avec les incertitudes associées.

Harmel et al. (2009) développent un logiciel DUET-H/WQ (Data Uncertainty Estimation Tool for Hydrology and Water Quality) qui calcule les incertitudes sur les mesures directes de concentrations et débits (Harmel et al., 2006). Un projet similaire pourrait être mis en place avec le développement d'un outil ou logiciel informatique permettant au gestionnaire sur la base de ce système de déterminer les flux et leurs incertitudes à partir des caractéristiques hydrologiques et hydrochimiques des stations. Cet outil pourrait également, à partir des caractéristiques des stations, déterminer l'intervalle d'échantillonnage optimal pour des incertitudes prédéfinies par les gestionnaires et ainsi faciliter la prise de décision.

Bibliographie

Ahearn D.S., Sheibley R.W., Dahlgreen R.A., Anderson M., Johnson J. and Tate K., Land use and land cover influence on water quality in the last free-flowing river draining the western Sierra Nevada, California, *Journal of Hydrology* 2005. **313** (2005), pp. 234–247.

Alexandrov Y., Laronne J.B. et Reid I., Intra-event and inter-seasonal behaviour of suspended sediment in flash floods of the semi-arid northern Negev, Israel, *Geomorphology* **85**; 2007, pp. 85–97.

Alp M. et Cigizoglu H.K.. Suspended sediment load simulation by two artificial neural network methods using hydrometeorological data. *Environmental Modelling and Software* 22, 2006. pp. 2–13.

Asselman NEM. Fitting and interpretation of sediment rating curves. *Journal of Hydrology*. 2000; 234:228-48

Audry S, Blanc G, Schäfer J. Cadmium transport in the Lot-Garonne River System (France). Temporal variability and a model for flux estimation. *The Sciences of the Total Environment*. 2004 ; **319**, 197–213.

Aulenbach BT, Hooper RP. The composite method: An improved method for stream-water solute load estimation. *Hydrological Processes*. 2006; 20, 3029-3047.

Ayraud V. Détermination du temps de résidence des eaux souterraines : application au transfert d'azote dans les aquifères fracturés hétérogènes. 2006. PhD Thesis. Université Rennes 1. 298 p.

Beale EML. Some uses of computers in operational research. *Industrielle Organisation*. 1962; **31**: 51–52.

Billen G, Garnier J, Némery J, Sebilo M, Sferratore A, Benoit P, Barles S, Benoit M. A long term view of nutrient transfers through the Seine river continuum. *The Science of the Total Environment* 275. 2007. 80-97

Birgand, F., J. Lefrançois, C. Grimaldi, E. Novince, N. Gilliet and C. Gascuel-Oudou. Flux Measurement and sampling of Total Suspended Solids in small agricultural streams (*in French*). *Ingénieries - EAT*. 2004. 40: 21-35

Birgand F, Fauchoux C, Moatar F, Meybeck M. Uncertainties on nitrate water quality indicators associated with infrequent sampling in Brittany, France. *ASABE*. 2009.

Birgand F, Faucheux C, Gruau G, Augeard B, Moatar F, Bordenave P. Uncertainties in assessing annual nitrate loads and concentration indicators: Part 1. Impact of sampling frequency and load estimation algorithms. *Trans. ASABE*. 2010; 53(2): 437-446.

Brunet R, Astin K. Spatio-temporal variation in some physical and chemical parameters over a 25-year period in the catchment of the river Adour. *Journal of Hydrology*. 1999 ; **220**, 209–221.

Bustillo V. Biogéochimie et hydroclimatologie appliquées à l'aménagement des bassins fluviaux. 2005. PhD Thesis, INP Toulouse, 232 p+annexes

Bustillo V, Victoria RL, Mauro JM, Victoria D, Toledo AMA, Collicchio E. Biogeochemistry of the Amazonian floodplains. Insights from six end-member mixing models. *Earth Interactions*. 2010. 14(9): 1-83. doi: 10.1175/2010EI326.1

Chapman D. Editor, *Water quality assessments. A guide to the use of biota, sediments and water in environmental monitoring* (2nd edition), Chapman and Hall. 1996, p. 585.

Cherifi O. and Loudiki M., Flood transport of dissolved and suspended matter in the El Abid river basin (Morocco), *Hydrobiologia* 410. 1999. pp. 287–294.

Cigizoglu H.K. Estimation and forecasting of daily suspended sediment data by multilayer perceptrons. *Advances in Water Resources* 27(2). 2004. pp. 185–195.

Clarke RT. Statistical characteristics of some estimators of sediment and nutrient loadings. *Water Resources Research* 26(9), 1990: 2229–2233. DOI:10D1029/90WR00803.

Cohn T. Recent Advances in Statistical Methods for the Estimation of Sediment and Nutrient Transport in Rivers, chapter 21 in *Contributions in Hydrology, US National Report to the IUGG*. 1995; 1117-1124.

Cohn TA, DeLong LL, Gilroy EJ, Hirsch RM, Wells DK. Estimating constituent loads. *Water Resources Research*. 1989; 25, 937–942.

Cohn, T.A., Caulder, D.L., Gilroy, E.J., Zynjuk, L.D. and Summers, R.M.. The validity of a simple statistical model for estimating fluvial constituent loads: an empirical study involving nutrient loads entering Chesapeake Bay. *Water Resources Research*, 28(9), 1992 : 2353-2363.

Coleman D., McRae C. and Stein E.D., Effect of increases in peak flows and imperviousness on the morphology of southern California streams, *A report from the Stormwater Monitoring Coalition. Technical Report, Southern California Coastal Watershed Restoration*. 2005.

Cooper DM, Watts CD. A comparison of river load estimation techniques: application to dissolved organic carbon. *Environmetrics*. 2002;**13**, 733–750.DOI: 10.1002/env.525.

Coynel A, Schäfer J, Hurtrez JE, Dumas J, Etcheber H, Blanc G. Sampling frequency and accuracy of SPM flux estimates in two contrasted drainage basins. *Sciences Total Environment*. 2004; 330:233-247

Coynel A. Erosion mécanique des sols et transferts géochimiques dans le bassin Adour-Garonne. PhD thesis, Univ. Bordeaux I Ecole Doct. Sciences du vivant, Géosciences et Sciences de l'Environnement ; 2005.

Crowder DW, Demissie M, Markus M. The accuracy of sediment loads when log-transformation produces nonlinear sediment load-discharge relationships. *Journal of Hydrology*. 2007; 336, 250-268.

Delmas M, Cerdan O, Mouchel J.M, Garcin M. A method for developing a large-scale sediment yield index for European river basins. *Journal of Soils and Sediments*. 9 (6), 2009, 613-626, DOI: 10.1007/s11368-009-0126-5

de Vries A, Klavers HC. Riverine fluxes of pollutants: monitoring strategy first, calculation methods second. *Eur Water Pollut Control*. 1994; 42, pp. 12–17

Dinehart RL, Burau JR. Repeated surveys by acoustic Doppler current profiler for flow and sediment dynamics in a tidal river. *Journal of Hydrology*. 2005 ; 314, 1–21.

Duan N. Smearing estimate: a nonparametric transformation method. *J.Am. Statis.Ass.* 1983; 78 (383), 605-610.

Dolan D, Yui K, Geist R. Evaluation of river load estimation methods for total phosphorus. *Journal of Great Lakes research*. 1981; 7, 207-124.

Eckhardt K. How to construct recursive digital filters for baseflow separation. *Hydrological Processes*. 2005; 19, 507-515.

Edwards T.K. and Glysson G.D., *Field methods for measurement of fluvial sediment: U.S. Geological Survey open-file report*. 1988, pp. 86–531.

Ferguson RI. River loads underestimated by rating curves, *Water Resources Research*. 1986; 22,74-76.

Ferguson RI. Accuracy and precision of methods for estimating river loads. *Earth Surface Processes and Landforms*.12. 1987. 95–104.

Forel FA. *Le lac Léman, précis scientifique*. Bâle, H. Georg, 1886. 76p

Gartner JW. Estimating suspended solids concentrations from backscatter intensity measured by acoustic Doppler current profiler in San Francisco Bay, *California*. *Mar. Geol.* 2004; 211, 169–187.

Gilliom RJ, Alley WM, Gurtz ME. Design of the national water-quality assessment program: occurrence and distribution of water-quality conditions. *U.S. Geological Survey circular*. 1995; no. 1112.

Gilroy EJ, Hirsch RM, Cohn TA. Mean square error of regression based constituent transport estimates. *Water Resources Research*. 1990; 26(9), 2069–2077. DOI: 10.1029/90WR00240.

Gonzales AL, Nonner J, Heijkers J, Uhlenbrook S. Comparison of different base flow separation methods in a lowland catchment. *Hydrol. Earth. System Sciences*. 2009; 6, 3483-3515.

Graczyk DJ, Walker JF, Greb SR, Corsi SR, Owens DW. Evaluation of Nonpoint-Source Contamination, Wisconsin: Selected Data for 1992 Water Year, U.S. Geological Survey. 1993; (200) R29o no.93-630

Guo Y. Uncertainty of nitrate-N load computations for agricultural watersheds, *Water Resources Research*. 2002; 38, 1185.

Guyot JL, Filizola N, Laraque A, Seyler P. La variabilité des flux sédimentaires dans le bassin de l'amazone. *Symposium International MANAUS'99*. Manaus (Brésil), 1999.

Harmel RD, Cooper RJ, Slade RM, Haney RL, Arnold JG. Cumulative uncertainty in measured streamflow and water quality data for small watersheds, *Trans. ASABE* **49** (3) 2006, pp. 689–701

Harmel RD, Smith DR, King KW, Slade RM. Estimating storm discharge and water quality data uncertainty: A software tool for monitoring and modeling applications. *Environmental Modelling & Software*. Volume 24, Issue 7, July 2009, Pages 832-842

Heathwaite AL, Johnes PJ, Peters NE. Trends in nutrients. In *Water Quality Trends and Geochemical Mass Balance*, Peters NE, Bricker OP, Kennedy MM (eds). John Wiley: Chichester. 1997; 139–170.

Hecht B., South of the spotted owl — restoration strategies for episodic channels and riparian corridors in central California, *Proceedings of the Society of Wetlands Scientists, Western Wetlands Conference, March 25–27, 1993, Davis, CA.* 1993.

Hirsch RM, Alexander RB, Smith RA. Selection of methods for the detection and estimation of trends in water quality. *Water Resources Research.* 1991; **27**, 803–813.

Holmes RM, McClelland JW, Peterson BJ, Shiklomanov IA, Shiklomanov AI, Zhulidov AV, Gordeev VV, Bobrovitskaya NN. A circumpolar perspective on fluvial sediment flux to the Arctic Ocean. *Global Biogeochem Cycle.* 2002; **16**, pp. 1–14.

Holtzschlag D. Optimal estimation of suspended-sediment concentrations in streams. *Hydrological Processes.* 2001; **15**, 1133–55.

Horowitz AJ, Elrick K, Smith J. Estimating suspended sediment and trace element fluxes in large river basins: methodological considerations as applied to the NASQAN programme. *Hydrological Processes.* 2001; **15**, pp. 1107–1132.

Horowitz AJ. An evaluation of sediment rating curves for estimating suspended sediment concentrations for subsequent flux calculation. *Hydrological Processes.* 2003; **17**:3387-3409.

Horowitz AJ. Determining annual suspended sediment and sediment-associated trace element and nutrient fluxes. *Sciences Total Environment.* 2008; **400**, 315–343.

Hudson, P.F. Event sequence and sediment exhaustion in the lower Panuco basin, Mexico. *Catena.* **52**, 2003, 57-76.

Inman D.L. and Jenkins S.A., Climate change and the episodicity of sediment flux of small California Rivers, *J Geol* **107**. 1999, pp. 251–270.

Jansson M. A comparison of detransformed logarithmic regressions and power function regressions. *Geografiska Annaler* . 1985; **67A**, 61–70.

Jansson, M.B. Determining sediment source areas in a tropical basin, Costa Rica. *Catena.* **47**, 2002, 63-84.

Johnes PJ. Uncertainties in annual riverine phosphorus load estimation: Impact of load estimation methodology, sampling frequency, baseflow index and catchment population density. *Journal of Hydrology.* 2007; **332**, 241-258.

Jordan P, Arnscheidt J, McGrogan H, McCormick S. High resolution phosphorus transfers at the catchment scale; the hidden importance of non-storm transfers, *Hydrol Earth Syst Sci.* 2005; **9**, pp. 685–691

Jordan P, Arnscheidt J, McGrogan H, McCormick S. Characterising phosphorus transfers in rural transfers using a continuous bank-side analyser, *Hydrol Earth Syst Sci.* 2007; **11**, pp. 372–381.

Jugari Tiron L, Le Coz J, Provansal M, Panin N, Raccasi G, Dramais G, Dussouillez P. Flow and sediment processes in a cutoff meander of the Danube Delta during episodic flooding. *Geomorphology.* 2009; 106, 186-197.

Kao SJ, Lee TY, Milliman JD. Calculating highly fluctuated suspended sediment fluxes from mountainous rivers in Taiwan. *Terrestrial, Atmospheric and Oceanic Sciences.* 2005; 16 (3), 653-675.

Kendall MG, Stuart A. *The advanced Theory of Statistics*, Volume 3, 2nd Edition. New York: Hafner Publishing Company. 1968.

Kisi O. Suspended sediment estimation using neuro-fuzzy and neural network approaches. *Hydrological Sciences Journal—Journal des Sciences Hydrologiques* 2005; **50**(4), 683–696. DOI: 10.1016/j.hysj.2005.05.004

Kliner, K. and Knezek, M. The underground runoff separation method making use of the observation of ground water table, *Hydrology and hydromechanics*, XXII(5),1974; 457–466.

Kostaschuk R, Best J, Villard P, Peakall J, Franklin M. Measuring flow velocity and sediment transport with an acoustic Doppler current profiler. *Geomorphology.* 2005; 68, 25–37.

Lemke KA. Transfer function models of suspended sediment concentration. *Water Resources Research* **27**(3), 1991: 293–305. DOI: 10.1029/90WR01607.

Lenzi, M.A., et Lorenzo, M. Suspended sediment load during floods in a small stream of the Dolomites (northeastern Italy). *Catena.* 39, 2000, 367-282.

Littlewood IG. Hydrological regimes, sampling strategies, and assessment of errors in mass load estimates for United Kingdom Rivers, *Environ. Int.* 1995; 21 (2),211-220.

Littlewood IG, Watts CD, Custance JM. Systematic application of United Kingdom river flow and quality databases for estimating annual river mass loads (1975–1994), *Science of the Total Environment.* 1998; 210/211, 21–40.

Ludwig W, Probst JL. River sediment discharge to the oceans: presentday controls and global budgets. *Am J Sci* . 1998; 298, 265–95.

Mailhot A, Rousseau AN, Talbot G, Gagnon P, Quilbé R. A framework to estimate sediment loads using distributions with covariates: Beaurivage River watershed (Québec, Canada). *Hydrological Processes*. 2008; 22, 4971-4985.

Mano V., Moatar F., Coynel A., Etcheber H., Ludwig W., Meybeck M., Nemery J., Poirel A., Blanc G. et Schafer J. Space and time variability of suspended particulate matter (SPM) transport in 32 French Rivers (100 to 100 000 km² ; daily to yearly). In Sediment Dynamics and the Hydromorphology of Fluvial Systems (Poster Report Booklet), ICCE IAHS International Symposium, Dundee, Scotland, 2006 .pp. 29–37.

Mano V. Processus fondamentaux conditionnant les apports de sédiments fins dans les retenues. Optimisation des méthodes de mesure et modélisation statistique. 2008. 281p + annexes.

Martins O, Probst JL. Biogeochemistry of major African rivers: carbon and mineral transport. In: Degens ET, Kempe S, Richey JE, editors. *Biogeochemistry of major world rivers*. Mitt. Geol. Paläont. Inst. Univ. Hamburg. SCOPE/UNEP Sonderbd, 1990; pp. 243–271

Meade R, Parker R. Sediments in rivers of the United States. *US Geol Surv Water-Supply Pap*. 1985; 2275, 49–60.

Meade R.H., Yuzyk T.R. and Day T.J., Movement and storage of sediment in rivers of the United States and Canada, *Surface Water Hydrology*, Geological Society of America, Boulder, Colorado 1990.

Meybeck M. Composition chimique des ruisseaux non pollués de France, *Sci. Geol. Bull.* **39** (1). 1986, pp. 3–77.

Meybeck M., Kimstach R., Helmer R. Strategies for water quality assessment. In : *Assessment of the Quality of the Aquatic Environnement Through Water, Biota and Sediment*. D. Chapman (ed), D. Chapman & Hall, London, 1992. pp. 19-50.

Meybeck M, Pasco A, Ragu A. Etablissement des flux polluants dans les rivières: pourquoi, comment et à quel prix. 4ème Rencontre de l'Agence Régionale pour l'Environnement Provence Alpes Côte d'Azur. Toulon: ARPE, PACA. 1993; pp. 55–67

Meybeck M. Transport et qualité des sédiments fluviaux : de la variabilité spatio-temporelle à la gestion . *La Houille Blanche* . 2001 ; 6/7, 34-45

Meybeck M, Laroche L, Durr HH, Syvitsky JPM. Global variability of daily suspended solids and their fluxes in rivers. *Glob Planet Change*. 2003; 39, 65-93.

Meybeck M, Moatar F. Segmentation and truncation of concentration-discharge relationship for better description of the temporal variability of river quality (suspended particulate matter, nutrients, total dissolved solids) *Hydrological Processes*. 2010; submitted.

Moatar F. Modélisations statistiques et déterministes des paramètres physico-chimiques utilisés en surveillance des eaux de rivières : Application à la validation des séries de mesures en continu (cas de la Loire Moyenne). Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble. 1997. (INPG).

Moatar F., Fessant F. et Poirel A. pH modelling by neural networks. Application of control and validation data series in the Middle Loire River. *Ecological Modelling* 120(2-3) 1999. pp. 141–156.

Moatar F, Meybeck M. Compared performances of different algorithms for estimating annual nutrient loads discharged by the eutrophic river Loire. *Hydrological Processes*. 2005; 19, 429-444

Moatar F, Person G, Meybeck M, Coynel A, Etcheber H, Crouzet Ph. The influence of contrasting suspended particulate matter transport regimes on the bias and precision of flux estimates. *Sciences Total Environment*. 2006; 370, 515-531.

Moatar F., Meybeck M., Raymond S., Coynel A., Ludwig W., Mano V., Nemery J., Poirel A., Etcheber H. et Crouzet P.. Evaluation des flux de MES à partir des suivis discrets : méthodes de calcul et incertitudes. In Transports solides et gestion des sédiments en milieux naturels et urbains, La Houille Blanche, 2007, Lyon.

Moatar F, Meybeck M. Riverine fluxes of pollutants: towards predictions of uncertainties by flux duration descriptor. *C.R. Geoscience, Hydrology-Hydrogeology* . 2007; 339, 367-382.

Moatar F, Meybeck M, Raymond S, Birgand F. Discrepancies between the duration of material fluxes (suspended particulate matter, total dissolved solids and nutrient) and river flow: parameterization and application to flux uncertainties. *Hydrological Processes*. (accepted, 2010)

Moosman L, Müller B, Gächter R, Wüest A. Trend-oriented sampling strategy and estimation of soluble reactive phosphorus loads in streams, *Water Resources. Research*. 2005; 41 (1), pp. W01020.1–W01020.10.

Morehead MD, Syvitski JPM, Hutton EWH, Peckham SD. Modeling the inter-annual and intra-annual variability in the flux of sediment in ungauged river basins. *Global and Planetary Change*. 2003; 39, 1/2:95–110.

Mukhopadhyay B, Smith EH. Comparison of statistical methods for estimation of nutrient load to surface reservoirs for sparse data set: application with a modified model for phosphorus availability. *Water Resources Research*. 2000; 34 (12), 3258-3268.

Naden PS, Cooper DM. Development of a sediment delivery model for application in large river basins. *Hydrological Processes*. 1999; 13,1011-1034.

Nash, D. B. Effective Sediment-Transporting Discharge from Magnitude-Frequency Analysis, *The Journal of Geology*.1994; 102:79-95.

Ongley ED. Sediment discharge from Canadian basins into Lake Ontario. *Canadian Journal of Earth Sciences*. 1973; 10, pp. 146-156.

Orwin, J.F. and Smart, C.C. The evidence for paraglacial sedimentation and its temporal scale in the deglaciating basin of Small River Glacier, Canada. *Geomorphology*. 58, 2004, 175-202.

OSPAR. Guideline 7: Quantification and reporting of the monitored riverine load of nitrogen and phosphorus, including water flow normalisation procedures. Reference No. 2000/12. London, U.K.: OSPAR Secretariat, 2000.

Picouet, C., Hingray, B., Olivry, J.C. Empirical and conceptual modelling of the suspended sediment dynamics in a large tropical African river: the Upper Niger river basin. *Journal of Hydrology*. 250, 2001, 19-39.

Philipps JM, Webb BW, Walling DE, Leeks GJL. Estimating the suspended sediment load of rivers in the LOIS study area using infrequent samples. *Hydrological Processes*. 1999; 13, 1035-1050.

Porterfield G., Computation of fluvial-sediment discharge: U.S. Geological Survey Techniques of Water-Resources Investigations of the United States Geological Survey, *Book 3, Chapter C2*. 1972.

Preston SD, Bierman VJ, Silliman SE. An evaluation of methods for the estimation of tributary mass loads. *Water Resources Research*. 1989; 25 (6), 1379-1389.

Quilbé R, Rousseau AN, Duchemin M, Poulin A, Gangbazo G, Villeneuve JP. Selecting a calculation method to estimate sediment and nutrient loads in streams: application to the Beaurivage River (Québec, Canada). *Journal of Hydrology*. 2006; 326, 295-310.

Raymond S, Moatar F, Meybeck M, Bustillo V. Optimal methods for annual riverine flux reporting from infrequent sampling. *Journal of Hydrology*. 2010. (soumis).

Raymond S, Mailhot A, Talbot G, Gagnon P, Rousseau AN, Moatar F. Load estimation method using distributions with covariates: a comparison with commonly used estimation methods. *Hydrological Processes*. 2010. (soumis)

Redfield, A.C. Redfield, The biological control of chemical factors in the environment. *American Scientist* **46** (1958), 1958. pp. 205–222.).

Rekolainen S, Posch M, Kamari J, Ekholm P. Evaluation of the accuracy and precision of annual phosphorus load estimates from two agricultural basins in Finland. *Journal of Hydrology*. 1991. **128**, 237–255. DOI: 10.1016/0022-1694(91)90140-D.

Richards R. Reports from the Ohio Tributary Monitoring Program, 2: Annual loads of sediment, nutrients, and chloride, WQL Technical Report Series, 2002.

Robertson DM, Roerish ED. Influence of various water quality sampling strategies on load estimates for small streams. *Water Resources Research*. 1999; 35 (12), 3747-3759.

Roche PA, Billen G, Bravard JP, Décamps H, Pennequin D, Vindimian E, Wasson JG. Les enjeux de recherche liés à la directive-cadre européenne sur l'eau. *Comptes Rendus Geosciences, Volume 337, Issues 1-2, January-February 2005, Pages 243-267.*

Rotaru E, Le Coz J, Drobot R, Adler MJ, Dramais G. ADCP measurements of suspended sediment fluxes in Banat rivers. Romania. Balwois, Ohrid, Macedonia. 2006; 23–26, 13 May 2006.

Rovira R. and Batalla R.J., Temporal distribution of suspended sediment transport in a Mediterranean basin: the Lower Tordera (NE SPAIN), *Geomorphology* **79**. 2006, pp. 58–71.

Salles C, Tournoud MG, Chu Y. Estimating nutrient and sediment loads in a small Mediterranean river. *Hydrological Processes*. 2008; **22**, 242–253. DOI: 10.1002/hyp. 6580.

Schwartz SS, Naiman DQ. Bias and variance of planning level estimates of pollutant loads. *Water Resources Research*. 1999; **35**(11), 3475–3487. DOI: 10.1029/1999WR900107.

Seeger, M., Errea, M.-P., Begueria, S., Arnaez, J., Marti, C and Garcia-Ruiz, J.M. Catchment soil moisture and rainfall characteristics as determinant factors for discharge/ suspended sediment

hysteresis loops in a small headwater catchment in the Spanish Pyrenees. *Journal of Hydrology*. 288, 2004. 299-311.

SEQ-Eau. Système d'évaluation de la qualité des cours d'eau, Version 2. Agences de l'Eau/Min. Envir. Développement Durable, Paris, 2003, 106 pp.

Sellinger C E. Computer program for performing hydrograph separation using the rating curve method, *US Department of Commerce, National Oceanic and Atmospheric Administration*, Technical Memorandum ERL GLERL-100, 1996.

Serrat P, Ludwig W, Navarro B, Blazi JL. Variabilité spatio-temporelle des flux de matières en suspension d'un fleuve côtier méditerranéen : La Têt (France). *C.R. Acad.Sci Paris*. 2001; **333**, 389-397

Shih, G., W. Abtew and J. Obeysekera. 1994. Accuracy of nutrient runoff load calculations using time-composite sampling. *Trans. ASAE* 37(2): 419-429

Singh KP, Durgunoglu A. Developing accurate and reliable stream sediment yields. In *Proceedings of the Baltimore Symposium*, May 1989. Sediment and the environment. IAHS: Wallingford. 1989; **184**, 193–199.

Sivakumar B, Wallender WW. Deriving high-resolution sediment load data using a nonlinear deterministic approach, *Water Resources Research*. 2004; 40, W05403, DOI:10.1029/2004WR003152.

Stallard RF, Edmond JM. Geochemistry of the Amazon 3. Weathering chemistry and limits to dissolved inputs. *Journal of Geophysical Research* 92, 1987. pp. 8293–8302.

Stone, K. C, P. G. Hunt, J. M. Novak, M. H. Johnson and D. W. Watts. Flow-proportional, time-composited, and grab sample estimation of nitrogen export from an eastern costal watershed. *Transactions of ASAE* 43(2) 2000: 281-290.

Syvitski JP, Morehead MD. Estimating river-sediment discharge to the ocean: application to the Eel margin, northern California. *Mar Geol*. 1999; 154, 13–28.

Tappin AD, Harris JRW, Uncles RJ. The fluxes and transformations of suspended particles, carbon and nitrogen in the Humber estuarine system (UK) from 1994 to 1996: results from an integrated observation and modelling study. *Sciences Total Environment*. 2003; 314–316, pp. 665–713.

Tin M. Comparison of some ratio estimators. *Journal of the American Statistical Association*. 1965; 60, .405-407.

Thomas RB, Lewis J. An evaluation of flow-stratified sampling for estimating suspended sediment loads. *Journal of Hydrology*. 1995; 170 (1-4), 27-45.

Tramblay Y, Saint-Hilaire A, Ouarda TBMJ. Modelling extreme suspended sediment concentrations in North America: frequency analysis and correlations with watershed characteristics. In *Water Quality and Sediment Behaviour of the Future: Predictions for the 21st Century*. 2007. IAHS Publication 314, 20-27, Wallingford, UK.

Tramblay Y, Saint-Hilaire A, Ouarda TBMJ, Moatar F, Hecht B. Estimation of local extreme suspended sediment concentrations in California Rivers. *Sciences Total Environment*. 2010; 408, 4221-4229.

Turner RE, Nancy NR, Dubravko J, Dortch Q. Future aquatic nutrient limitations, *Marine Pollution Bulletin* 46, 2003, pp. 1032–1034

Verhoff FH, Yaksich SM, Melfi DA. River nutrient and chemical transport estimates. *J. Environ. Engng. Div.* ASCE 10. 1980; 591-608.

Vieux BE, Moreda FG. Nutrient loading assessment in the Illinois river using a synthetic approach. *Journal of the American Water Resources Association*. 2003; 39 (4), 757-769.

Walling DE. Suspended sediment and solute yields from a small catchment prior to urbanization. In *Fluvial processes in instrumented watersheds*, Gregory KJ, Walling DE (eds). Institute of British geographers special publication 1974; 6, 169-192.

Walling DE. Assessing the accuracy of suspended sediment rating curves for a small basin. *Water Resources Research*. 1977; 12, 1869-94

Walling DE, Webb BW. The reliability of suspended sediment load data, erosion and sediment transport measurement, *Int. Assoc. Hydrol. Sci. Publ.* 1981; 174, 337-350

Walling, D.E. and Webb, B.W. The design of sampling programmes for studying catchment nutrient dynamics. In: *Hydrological Research Basins and their Use in Water Resources Planning* *Landeshydrologie*. 1982. pp. 747–758 Berne

Walling DE. Dissolved load and their measurements. In *Erosion and Sediment yield*, Handley RF, Walling DE (eds). 1984. Cambridge University Press: 111-178.

Walling DE, Webb BW. Estimating the discharge of contaminants to coastal waters by rivers: some cautionary comments. *Marine Pollution Bulletin*. 1985; 16, 488–492.

Walling DE, Webb BW. The reliability of rating curve estimates of suspended yield: some further comments, sediments budgets. *Proceedings of the Porto Alegre Symposium*, IAHS Publication 1988; 174, 337-350.

Walling DE, Fang D. Recent trends in the suspended sediment loads of the world's rivers. *Glob Planet Change* 2003; 39, 111–26.

Warrick J.A., Mertes L.A.K., Washburn L. and Siegel D.A., A conceptual model for river water and sediment dispersal in the Santa Barbara Channel, California, *Cont Shelf Res* 24 (17). 2004, pp. 2029–2043.

Webb BW, Phillip JM, Walling DE, Littlewood IG, Watts C, Leeks G. Load estimation methodologies for British Rivers and their relevance to the LOIS RACS(R) programme. *Sciences of the Total Environment*. 1997; 194/195, pp. 379–389.

Wilkinson, W.B., Leeks, G.J.L., Morris, A. and Walling, D.E. River and coastal research in the Land Ocean Interaction Study. *Sciences of the Total Environment*. 194/195, 1997, pp. 5–14.

Williams GP. Sediment concentrations versus suspended matter discharge during hydrologic events in rivers. *Journal of Hydrology*. 1989; 111, 89–106.

Zabaleta A., Martíneza M., Uriarte J.A. and Antigüedada I., Factors controlling suspended sediment yield during runoff events in small headwater catchments of the Basque Country, *Catena*. 2007, pp. 71,179–71,190.

Annexe 1 : Description des méthodes de calcul Cas des flux de nitrate et de MES pour la Seine à Choisy

La station de suivi de Choisy sur Seine, est une station de traitement d'eau potable situé dans le val de Marne en amont de la ville de Paris. Cette station, qui dispose de données journalières sur 10 ans (1995-2004), est retenue afin de comparer les estimations des flux annuels pour un ensemble de méthodes de calculs. 23 méthodes de calcul des flux sont testées pour une simulation de surveillance mensuelle, pour deux années contrastées : 1996, année sèche ; 2001, année humide.

Les débits et les concentrations pour ces deux paramètres ainsi que les périodes de prélèvements sont représentées sur la figure A1-1.

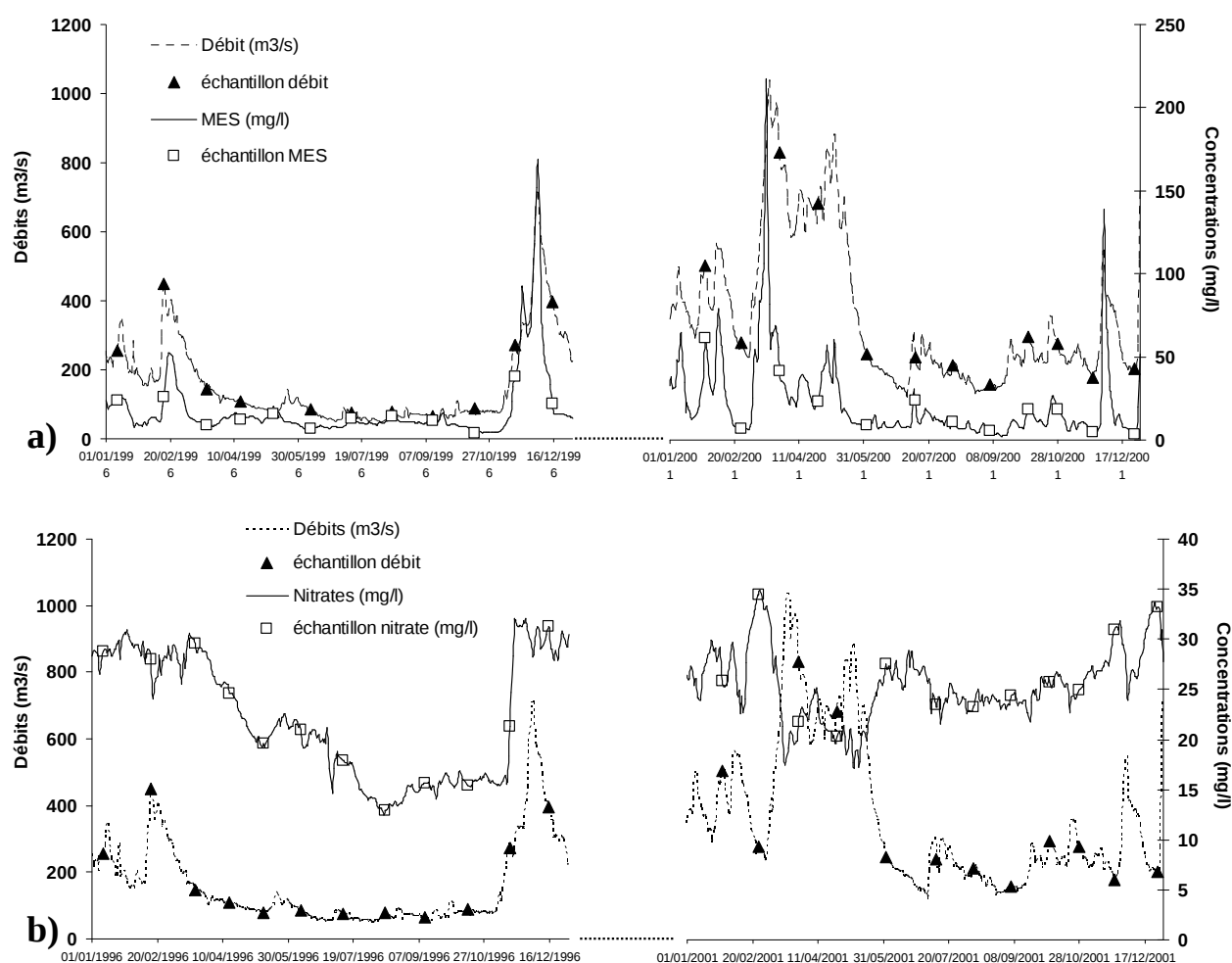


Figure A1-1: Représentations des concentrations et des débits pour les années 1996 et 2001 sur la Seine à Choisy avec l'échantillonnage discret associé : a) MES, b) Nitrate.

A partir de cet échantillonnage discret, les flux annuels et leurs incertitudes sont calculés à l'aide de 23 méthodes de calculs.

Méthodes basées sur les moyennes des concentrations et des débits

- **Méthode 1 : Produit des moyennes arithmétiques des concentrations et des débits**

Cet algorithme est basé sur le produit des moyennes des concentrations et des débits instantanés au moment des prélèvements.

$$F = K \left(\sum_{i=1}^n C_i / n \right) * \left(\sum_{i=1}^n Q_i / n \right)$$

Avec C_i = concentrations mesurées (mg/l) ; Q_i = débits mesurés (m³/s), n = nombre de prélèvements

Cette méthode a notamment été utilisée par Verhoff et al. (1980) et Walling et Webb (1985).

- **Méthode 2 : Moyenne arithmétique des flux instantanés**

Le flux estimé par cette méthode utilise la moyenne des flux instantanés.

$$F = K \sum_{i=1}^n \frac{C_i Q_i}{n}$$

Avec C_i = concentrations mesurées (mg/l) ; Q_i = débits mesurés (m³/s), n = nombre de prélèvements

Cette méthode a notamment été utilisée par Rodda et Jones (1983) et par Walling et Webb (1985).

- **Méthode 3 : Produit des concentrations (jours de prélèvements) et des débits moyens entre les jours de prélèvements**

Cette équation est décrite comme la somme des produits des concentrations instantanées avec le débit moyen entre deux échantillonnages consécutifs.

$$F = K \sum_{i=1}^n (C_i \bar{Q}_{i-j, i+j})$$

Avec C_i = concentrations mesurées (mg/l) ; $\bar{Q}$ = débits moyen (m³/s), n = nombre de prélèvements

Cette méthode a notamment été utilisée par Walling et Webb (1981, 1985).

- **Méthode 4 : Produit des moyennes des concentrations mesurées et du débit de l'intervalle d'étude**

Cet algorithme reprend le principe de la méthode 1, le débit moyen étant calculé à partir de la chronique journalière des débits.

$$F = K * \bar{Q} \left(\sum_{i=1}^n (C_i / n) \right)$$

Avec C_i = concentrations mesurées (mg/l) ; $\bar{Q}$ = débits moyen (m³/s), n = nombre de prélèvements

Cette méthode a été utilisée entre autre par Ongley (1973).

- **Méthode 5 : Produit des concentrations moyennes pondérées par les débits et le débit moyen**

Cette méthode est basée sur le calcul de la concentration moyenne pondérée par les débits qui est ensuite multiplié par le débit moyen

$$F = K \frac{\sum_{i=1}^n C_i Q_i}{\sum_{i=1}^n Q_i} * \bar{Q} = K \cdot C^* \cdot \bar{Q}$$

Avec C_i = concentrations mesurées (mg/l) ; Q_i = débits mesurés (m^3/s) ; $\bar{Q}$ = débits moyen (m^3/s), n = nombre de prélèvements

Cette méthode a été utilisée entre autres par Verhoff et al.. (1980) et Walling et Webbs (1981)

- **Méthode 6 : Méthode 5 avec correction “Beale Ratio Estimator” (BRE)**

Cette méthode est basé sur la méthode 5 avec l'ajout d'un coefficient de correction.

Elle se définit sous la forme :

$$F = K \frac{\sum_{i=1}^n C_i Q_i}{\sum_{i=1}^n Q_i} * \bar{Q} * CF_1$$

Avec :

$$CF_1 = \left[1 + \frac{1}{n} \left(\frac{Slq}{\bar{l}q} \right) \right] / \left[1 + \frac{1}{n} \left(\frac{Sq^2}{\bar{q}^2} \right) \right]$$

$$Slq = \frac{1}{n-1} \left[\sum_{i=1}^n Q_i^2 C_i - (n \bar{q} \bar{l}) \right]$$

$$Sq^2 = \frac{1}{n-1} \left[\sum_{i=1}^n Q_i^2 - (n \bar{q}^2) \right]$$

C_i = concentration instantané au moment du prélèvement i (en général mg/l) ; Q_i = débit instantané au moment du prélèvement i (m^3/s) ; n = nombre de prélèvements sur l'année ; K = facteur de conversion du flux pour un résultat en tonnes/an (pour C_i en mg/l et Q_i en m^3/s ; $K = 31.536$) ; $\bar{Q}$ = module annuel (m^3/s), déterminé à l'aide de la chronique journalière des débits ; CF = facteur de correction de Beale (Littlewood, 1995) ; $\bar{l}$ = flux moyen journalier pour les jours où les concentrations sont connues (en mg/l) ; $\bar{q}$ = débit moyen journalier pour les jours où les concentrations sont connues (en m^3/s)

Cette méthode a été utilisée par Beale (1962), et discuté par la suite par Tin (1965) et par Kendall et Stuart (1968) (Dolan, 1981).

- **Méthode 7 : Méthode 6 avec subdivision du jeu de données par rapport à la période des hautes et basses eaux (critère : débit moyen)**

Dans cette méthode, on divise le jeu de données de concentrations et de débits mesurés, par rapport au module annuel, à savoir, s'il est supérieur ou inférieur. On applique ensuite la méthode 6 pour les 2 jeux de données afin de calculer le flux de matière transportée en période de hautes et basses eaux, HE et BE respectivement. Les 2 résultats sont ensuite sommés afin d'obtenir une estimation de la charge totale sur l'année.

$$F = \bar{Q} * \left[K_{BE} \cdot C_{BE}^* \cdot CF_{BE} + K_{HE} \cdot C_{HE}^* \cdot CF_{HE} \right]$$

$$K_{BE} = 24 * 3.6 / 1000 * \frac{n_{BE} * 365}{n}$$

$$K_{HE} = 24 * 3.6 / 1000 * \frac{n_{HE} * 365}{n}$$

C_{BE}^* = concentration moyenne pondérée par les débits pour la période de basses eaux (mg/l) ($Q_i < \bar{Q}$)

C_{HE}^* = concentration moyenne pondérée par les débits pour la période de hautes eaux (en mg/l) ($Q_i > \bar{Q}$)

CF_{BE}=Facteur de correction de Beale (Equation 9) pour la période de basses eaux

CF_{HE}=facteur de correction de Beale (Equation 9) pour la période de hautes eaux

K_{BE}= facteur de conversion du flux pour un résultat en tonnes/an (pour Ci en mg/l et Q en m³/s) pour les périodes de basses eaux

n_{BE}=nombre de jours de prélèvements où le débit est inférieur ou supérieur au module annuel

K_{HE}= facteur de conversion du flux pour un résultat en tonnes/an (pour Ci en mg/l et Q en m³/s) pour les périodes de hautes eaux.

n_{HE}=nombre de jours de prélèvements où le débit est inférieur ou supérieur au module annuel

- **Méthode 8 : Méthode 6 avec subdivision du jeu de donnée par rapport aux périodes de hautes et basses eaux (critère : débit médian)**

Cette méthode reprend le principe et la formule de la méthode 7 à la différence que le jeu de donnée est divisé par rapport au débit médian calculé à partir des débits à haute résolution temporelle.

- **Méthode 9 : Moyenne des concentrations par classe de débit**

Cette méthode développée par Verhoff et al.. (1980) consiste à subdiviser la chronique des débits en classes de débits.

Pour cela il faut avoir à disposition plusieurs années de prélèvement, On peut ainsi représenter graphiquement le flux instantané en fonction du débit. Le flux annuel est ensuite calculé par la formule :

$$F = K \sum_{k=1}^m \bar{F}_k * P_k \quad (12)$$

m= nombre de classes ; k= indice de classe de k=1 à m

Le flux moyen est calculé à l'intérieur de chaque classe par :

$$\bar{F}_k = \frac{\sum F_{ik}}{m_k}$$

Avec $\bar{F}$ = flux moyen pour un intervalle k (en g/s) ; F_{ik} = flux calculé en chaque points de prélèvements dans un intervalle k (en g/s) ; m_k = nombre de points de prélèvements dans un intervalle k

La probabilité P_i que le flux se situe dans cette classe est obtenue par :

$$P_k = \frac{d_k}{D}$$

Avec P_k = probabilité que le flux soit dans l'intervalle k considéré ; d_k = nombre de jours dans un intervalle k donné ; D = nombre total de jours de la période d'enregistrement

On détermine le nombre de classe par :

$$I_c = \frac{Q_{\max}}{n}$$

Avec I_c = Intervalle de classe ; $Q_{\max}$ = Débit maximum des prélèvements (m^3/s) ; n = nombre de classe à déterminer (dans notre exemple nous avons choisi arbitrairement 5 classes)

Méthodes basées sur les régressions « concentrations-débits »

On dispose en général de plusieurs années de suivis C_i et Q_i (si $n=12$ par an, ce qui correspond à un échantillonnage mensuel, pour 10 ans de suivi, $n=120$ valeurs). Sur ces 120 valeurs, on effectue une régression.

- Méthode 10 : Distinction entre les flux de surface et de sub-surface d'après la méthode de séparation des écoulements sur la base des hydrogrammes**

On réalise une régression linéaire multiple en utilisant comme variables explicatives les proportions des écoulements de base et de ruissellement au moment des prélèvements ($\frac{Q_b}{Q_i}$ et $\frac{Q_r}{Q_i}$ respectivement), et comme variable à expliquer la concentration. On a donc une équation de la forme :

$$\hat{C} = a \frac{Q_b}{Q_i} + b \frac{Q_r}{Q_i} + c$$

Avec $\hat{C}$ = Concentration estimée (en général en mg/l) ; Q_i = Débit au jour du prélèvement i (en m^3/s) ; Q_b = débit de base (en m^3/s) ; Q_r = débit de ruissellement (en m^3/s) ; a , b et c sont les constantes de la régression à estimer

On peut ensuite calculer le flux annuel à partir des concentrations estimées et des débits journaliers selon la formule :

$$F = K \sum_{i=1}^{365-n} \hat{C} Q_i + K \sum_{i=1}^n C_i Q_i$$

- Méthode 11 : Régression Logarithmique « concentrations-débits »**

Ces méthodes d'extrapolation sont basées sur des régressions logarithmiques du type « Rating Curve » dont la forme générale est :

$$\hat{C} = \alpha Q^\beta \Rightarrow \log \hat{C} = a + b \log Q \text{ avec } a = \log \alpha \text{ et } b = \beta$$

(a et b = paramètres de la régression). Ces paramètres de régression sont spécifiques à chaque site et doivent donc être recalculés à chaque fois. Ils sont calculés selon la méthode linéaire des moindres carrées.

Cette méthode consiste à calculer les concentrations journalières à partir des débits continus selon l'équation :

$$\log \hat{C} = a + b \log Q \text{ avec } a = \log \alpha \text{ et } b = \beta$$

Puis, on peut estimer le flux annuel à partir de la formule :

$$F = K \sum_{j=1}^{365-n} \hat{C}_i * Q_i + K_{11} \sum_{i=1}^n C_i * Q_i$$

- Méthode 12 : Régression Logarithmique « concentrations-débits » avec la correction de Fergusson**

Un coefficient de correction, CF_{12} , est ajouté à la méthode 11 afin de corriger la sous estimation due à la transformation logarithmique. Ce coefficient a été développé par

$$\text{Fergusson (1986)} \hat{C}_c = \alpha Q^\beta * CF_{12}$$

$$\text{Où } CF_{12} = \exp(2.651\sigma^2)$$

σ correspond à l'écart type de l'estimation

Le flux annuel est la somme des flux journaliers obtenus à partir des concentrations estimées selon la formule :

$$F = K \sum_{i=1}^{365-n} \hat{C}_c * Qi + K \sum_{i=1}^n C_i * Qi$$

• **Méthode 13 : Régression Logarithmique « concentrations-débits » avec la correction de Duan**

Dans cette méthode, un facteur de correction, CF_{13} , (« smearing estimate ») décrit par Duan en 1983 est appliqué.

$$\hat{C}_c = \alpha Q^\beta * CF_{13}$$

$$\text{Où } CF_{13} = \left(\frac{1}{n}\right) \sum_{i=1}^n 10^{e_i} \text{ avec } e_i = \log(C_i) - \log(\hat{C}_{e_i})$$

C_i = Concentration instantanée au moment du prélèvement i ; $\hat{C}_{e_i}$ = Concentration estimée pour le même prélèvement i

Le flux annuel se calcule en sommant les flux journaliers obtenus à partir des concentrations journalières estimées selon la formule :

$$F = K \sum_{i=1}^{365-n} \hat{C}_c * Qi + K \sum_{i=1}^n C_i * Qi$$

• **Méthode 14 : Régression Logarithmique « concentrations-débits » avec la correction proposée par Walling**

Walling en 1984 propose un nouvel algorithme pour corriger l'estimation des concentrations déduite de la méthode 10. Les concentrations estimées par la régression sont corrigées en fonction des mesures réalisées et du temps entre les prélèvements. Il élabore ainsi un nouveau facteur de correction, CF_{14} , décrit par :

$$\hat{C}_c = \hat{C} * CF_{14}$$

$$\text{Où } CF_{14} = \left(\frac{C_1}{\hat{C}_1} + \frac{t}{T} * \left(\frac{C_2}{\hat{C}_2} - \frac{C_1}{\hat{C}_1} \right) \right)$$

Avec $\hat{C}_c$ = concentration estimée corrigée (en mg/l) ; $\hat{C}$ = concentration estimée par la méthode M10 (en mg/l) ; CF_{14} = facteur de correction associé à $\hat{C}$; C_1 = concentration mesurée du prélèvement précédant l'estimation (en mg/l) ; $\hat{C}_1$ = concentration estimée par régression (méthode 11) pour la mesure C_1 (en mg/l) ; C_2 = concentration mesurée du prélèvement suivant l'estimation (en mg/l) ; $\hat{C}_2$ = concentration estimée par régression (méthode 11) pour la mesure C_2 (en mg/l) ; t = nombre de jours séparant la concentration estimée que l'on veut corrigé de C_1 ; T = nombre de jours séparant C_1 et C_2

On peut ainsi calculer le flux annuel par :

$$F = K \sum_{i=1}^{365-n} \hat{C}_c * Qi + K \sum_{i=1}^n C_i * Qi$$

- **Méthode 15 : Régression Logarithmique « concentrations-débits » avec la correction proposée par Philipps et al.**

Philipps et al., 1999, propose un facteur de correction, CF_{15} , pour améliorer l'estimation des concentrations déduite par la méthode de régression logarithmique « concentrations-débits ».

Ce facteur de correction est calculé comme le rapport de la concentration estimée par la méthode 11 pour l'échantillon prélevé sur la valeur mesurée de ce même échantillon :

$$CF_{15} = \frac{\hat{C}_2}{C_2}$$

Avec CF_{15} = facteur de correction proposé par Philipps et al. ; $\hat{C}_2$ = Concentration estimée par régression pour le prochain prélèvement (en mg/l) ; C_2 = Concentration mesurée lors du prochain prélèvement (en mg/l)

Le flux annuel se calcule donc par :

$$F = K \sum_{i=1}^{365-n} \hat{C}_c * Qi + K \sum_{i=1}^n C_i * Qi$$

- **Méthode 16 : Régression Logarithmique « concentrations-débits » appliqué à la courbe de durée**

Dans cette méthode, on applique les concentrations estimées par la méthode 11 aux courbes de durée produites à partir des chroniques de débits journalières. Les courbes de durée (« duration curve ») représentent le débit en fonction du pourcentage du temps. La courbe de durée est ensuite divisée en un grand nombre d'intervalle. Pour chaque classe, le point moyen de la classe, l'intervalle de la classe, le débit associé au point moyen et la concentration estimée par la méthode 11 en fonction du débit sont déterminés.

Le flux annuel est alors calculé comme le produit du débit, de la concentration estimée par M11 et de l'intervalle de la classe de durée :

$$F = K \sum_{n=1}^{nc} \hat{C}_n * Q_n * I_c$$

- **Méthode 17 : Régression Logarithmique « concentrations-débits » appliqué à la courbe de durée avec la correction de Fergusson**

Cette méthode reprend le principe de la méthode 16. La différence se situe au niveau des concentrations estimées qui sont corrigées par le facteur de correction de Fergusson (voir Méthode 12).

Le flux annuel est alors calculé comme le produit du débit, de la concentration estimée par la méthode 12 et de l'intervalle de la classe de durée :

$$F = K \sum_{n=1}^{nc} \hat{C}_{cn} * Q_n * I_c$$

- **Méthode 18 : Régression Logarithmique « concentrations-débits » appliqué à la courbe de durée avec la correction de Duan**

Cette méthode reprend le principe de la méthode 16. La différence se situe au niveau des concentrations estimées qui sont corrigées par le facteur de correction de Duan (voir Méthode 13). Le flux annuel est alors calculé comme le produit du débit, de la concentration estimée par méthode 13 et de l'intervalle de la classe de durée :

$$F = K \sum_{n=1}^{nc} \hat{C}_{cn} * Q_n * I_c$$

- **Méthode 19 : Régression Logarithmique « concentrations-débits » tronquée par semestre**

On reprend dans cette méthode le principe de la méthode 11, en réalisant une régression par semestre : Décembre à Mai et Juin à Novembre. Cela revient donc à diviser notre jeu de données en fonction du temps.

On calcule ensuite le flux annuel à partir de la formule :

$$F = K \left[\sum_{n=1}^{181-n1} \hat{C}_1 * Qi + \sum_{n=1}^{n1} Ci * Qi + \sum_{n=1}^{184-n2} \hat{C}_2 * Qi + \sum_{n=1}^{n2} Ci * Qi \right]$$

- **Méthode 20 : Régression Logarithmique « concentrations-débits » tronquée par trimestre**

On reprend dans cette méthode le principe de la méthode 11, en réalisant une régression par trimestre : Mars - Mai (Printemps), Juin - Août (Eté), Septembre - Novembre (Automne), Décembre – Février (Hiver). On calcule ensuite le trimestriel à partir de la formule :

$$F = K \left[\sum_{n=1}^{90} C_1 * Qi + \sum_{n=1}^{90} C_1 * Qii \right]$$

- **Méthode 21 : Régression Logarithmique « concentrations-débits » tronquée en fonction de la position du prélèvement sur l'hydrographe**

Les régressions sont ici réalisées sur les mesures regroupées en fonction des crues et décrues.

Pour chaque regroupement, on effectue une régression du type :

$$\hat{C} = a_i Q^{b_i}$$

i = indice de prélèvement en fonction de la position sur l'hydrographe.

Le flux annuel est ensuite calculé selon :

$$F = K \sum_{i=1}^{365-n} \hat{C} * Qi + K \sum_{i=1}^n C_i * Qi$$

- **Méthode 22 : Régression Logarithmique « concentrations-débits » tronquée par saison et en fonction de la position du prélèvement sur l'hydrographe**

Les valeurs sont subdivisées par saison. Pour chaque saison, le principe de la méthode 21 est repris. Il y a donc autant de régression que de regroupement de position et de saison.

Les concentrations sont donc estimées selon :

$$\hat{C} = a_{ij} Q^{b_{ji}}$$

i = indice de prélèvement en fonction de la position sur l'hydrographe; j = indice de saison.

Le flux annuel est ensuite calculé selon :

$$F = K \sum_{i=1}^{365-n} \hat{C} * Qi + K \sum_{i=1}^n C_i * Qi$$

• **Méthode 23 : Régression « Transport-Débit »**

On estime, grâce à la régression transport-débit, directement le flux à partir de la chronique journalière des débits. Avec les 120 valeurs provenant de l'échantillonnage mensuel sur 10 ans, on calcule le flux comme le produit de la concentration et du débit pour les jours de prélèvements.

On réalise ensuite une régression entre le flux calculé à partir des concentrations et des débit des jours de prélèvements.

Le flux annuel se calcule alors de la même manière que pour la méthode M11 en sommant les flux journaliers obtenus à partir des concentrations journalières estimées selon la formule :

$$F = K \sum_{n=1}^{365} \hat{F}_{ei}$$

Erreurs estimées pour les 23 méthodes :

Tableau A1-1 : Répartition par méthode de calcul des flux et des erreurs estimées pour un suivi de surveillance mensuel pour les nitrates et les MES en 1996 et 2001

N°	MES 1996		MES 2001		NO3- 1996		No3- 2001	
	Flux estimé	Erreurs	Flux estimé	Erreurs	Flux estimé	Erreurs	Flux estimé	Erreurs
M1	86533	-43	206150	-44	122074	-4	285015	2
M2	112777	-26	281085	-23	139692	9.5	270591	-3
M3	98469	-35	236386	-28	126583	-1	277177	-1
M4	78145	-48.5	217695	-40.5	110242	-14	300976	8
M5	101845	-33	296826	-19	126152	-1	285744	2.5
M6	257572	70	391887	7	129883	2	287423	3
M7	77236	-49	219233	-40	118101	-7	301237	8
M8	85015	-44	254516	-30.5	113618	-11	282659	1
M9	110716	-27	461287	26	142153	11.5	295410	6
M10	78868	-48	262501	28	110408	-13	290240	4
M11	80707	-47	332678	-9	124043	-3	311900	12
M12	94581	-38	390963	7	126087	-1	317084	14
M13	93795	-38	387663	6	126432	-1	317960	14
M14	100924	-34	258572	-29	123370	-3	297901	7
M15	83558	-45	540525	48	123281	-3	334985	20
M16	85438	-44	356496	-3	124601	-2	313289	12
M17	100834	-34	420738	15	126733	-1	318649	14
M18	99962	-34	417100	14	127093	-0.5	319554	15
M19	95726	-37	365506	0	121556	-5	291041	4
M20	148010	-2.5	348994	-5	120473	-5.5	280162	0.5
M21	148570	-2	337801	-8	126208	-1	277991	0
M22	145203	-4	320246	-12	126904	-0.5	278189	0
M23	80075	-47	333543	-9	128492	1	297923	7

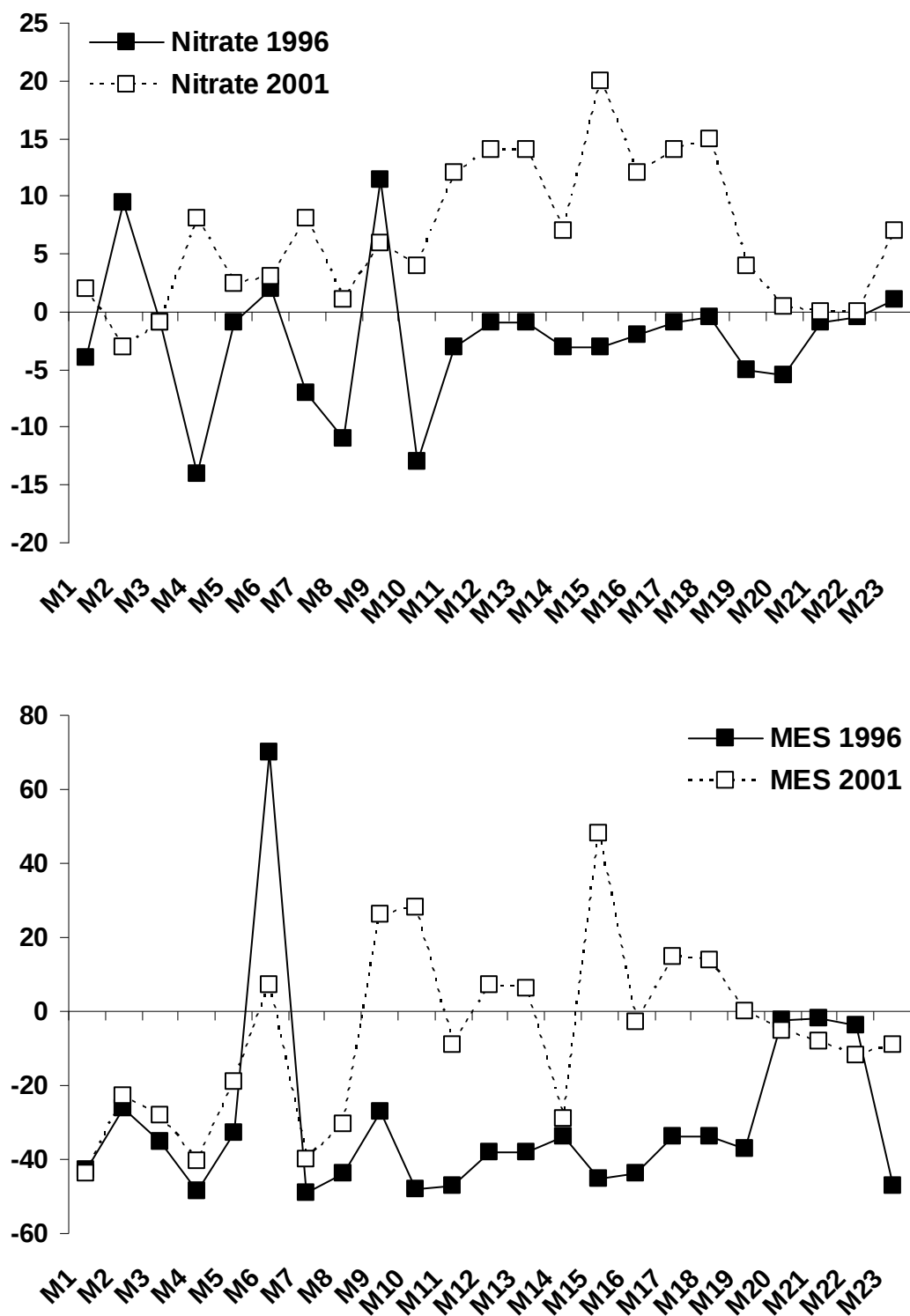


Figure A-1 : Erreurs sur les flux de Nitrate et de MES estimées par 23 méthodes de calculs à partir d'une simulation de surveillance mensuelle pour deux années contrastées : 1996 et 2001

Annexe 2 : Incertitudes interannuelles générées par la méthode IRC* pour les trois types de matériaux à un intervalle d'échantillonnage mensuel.

Matière en suspension

Site	Min	Max	e10	e90	e50	imprécision	M _{2%}	W _{2%}	b _{90sup}	Typologie	r ²	σ ²
Missouri à Culbertson, MT	-29	39	-22	22	-8	44	16	6	1.36	c-C	0.30	0.08
Rhin à Maxau, Germany	-32	65	-26	30	-5	56	16	5	1.13	c-C	0.34	0.05
Seine à Poses, France	-31	45	-23	20	-7	43	16	7	1.06	c-C	0.59	0.03
Oise à Mery, France	-50	111	-44	45	-3	89	17	8	0.67	c-C	0.52	0.06
charente, France	-33	78	-18	17	-1	35	18	11	-0.15	c-D	0.01	0.07
Tennessee à Paducah, KY	-36	97	-15	56	25	70	21	10	0.69	c-C	0.40	0.15
Marne à Neuilly, France	-50	38	-40	13	-8	53	22	8	1.07	c-C	0.58	0.06
Sacramento à Freepont, CA	-57	106	-48	50	-16	98	23	7	0.91	c-C	0.67	0.04
Des Moines à Saylorville, IA	-49	155	-39	98	-8	137	23	12	0.54	c-C	0.69	0.07
Mississippi R à St Louis, MO	-63	166	-36	69	5	105	23	9	1.20	c-C	0.44	0.10
Mississippi à Anoka, MN	-53	33	-22	17	-4	39	23	9	1.20	s-C	0.39	0.10
Isle, France	-41	79	-26	34	-2	61	24	12	0.66	c-C	0.40	0.07
Seine à Choisy, France	-46	25	-38	7	-23	45	25	7	1.45	s-C	0.54	0.06
Green R à Green , UT	-63	206	-25	104	26	130	25	11	0.67	c-C	0.31	0.25
Iowa à Wappelo, IA	-59	191	-40	102	14	142	26	9	0.55	c-C	0.20	0.15
Rio Grande à Otowi Bridge, NM	-70	486	-48	218	3	266	26	12	0.33	c-C	0.18	0.23
Minnesota R à Mankato, OH	4	2589	-4	59	-13	74	27	15	0.35	c-C	0.30	0.13
Tennessee à Savannah, TN	-36	96	-15	53	11	68	28	10	0.91	c-C	0.33	0.13
Scioto à Chillicothe, OH	-48	53	-23	27	2	50	28	12	0.90	c-C	0.48	0.10
Columbia à Vancouver, WA	-49	103	-41	59	4	100	30	6	1.70	c-C	0.66	0.06
Iowa à Wappelo, IA	-61	100	-48	30	-22	78	32	8	0.32	c-C	0.35	0.17
Green R nr Jensen, UT	-54	231	-37	138	31	174	34	11	1.12	c-C	0.33	0.25
Dordogne, France	-63	78	-48	18	-17	66	35	8	1.46	c-C	0.43	0.15
Garonne, France	-55	86	-42	39	-18	80	35	8	1.83	c-C	0.36	0.21
Tradewater à Olney, KY	-56	51	-40	7	-20	46	35	18	0.68	c-C	0.39	0.17
Green à Mudfordville, KY	-43	71	-27	27	-4	53	36	14	0.84	c-C	0.39	0.17
Brazos à Richmond, TX	-73	152	-36	82	23	118	36	15	0.97	c-C	0.81	0.08
Arkansas à Las Animas, CO	-86	356	-43	154	21	197	37	14	0.61	c-C	0.26	0.32
Little Black à Success, MO	-57	203	-36	98	3	134	38	20	-0.10	s-S	0.00	0.20
East Fork White R à Seymour, IN	-46	86	-29	28	-3	57	39	16	0.58	c-C	0.33	0.11
Tennessee Chattanooga, TN	-30	131	-15	80	22	95	39	11	1.21	c-C	0.41	0.12
Cuyahoga Independence, OH	-46	57	-32	19	-11	51	41	10	0.97	c-C	0.39	0.17
Cuyahoga Old Portage, OH	-63	53	-42	14	-19	56	41	10	0.97	c-C	0.36	0.14
Sandusky nr Fremont, OH	-50	169	-31	58	1	89	42	19	0.81	c-C	0.49	0.15
San Juan R à Shiprock, NM	-85	408	-64	158	-1	223	43	11	0.35	c-C	0.13	0.42
Garonne94, France	-64	26	-48	6	-27	54	44	10	1.83	c-C	0.42	0.17
Maumee à Waterville, OH	-18	49	-13	22	0	34	44	19	0.84	s-C	0.42	0.02
Dan à Paces, VA	-52	37	-39	10	-17	49	47	15	1.16	c-C	0.43	0.07
Arkansas R à Arkansas city, KS	-74	279	-32	118	15	151	47	24	0.91	c-C	0.46	0.15
River Raisin à Monroe, MI	-68	21	-52	-7	-30	45	49	15	0.92	s-C	0.21	0.16
Grand à Painesville, OH	-72	19	-57	-17	-40	39	49	17	0.99	s-C	0.41	0.13
Grand à Painesville, OH	-82	20	-71	-16	-43	55	49	17	0.99	s-C	0.27	0.20
Gave, France	-77	101	-53	40	-18	93	49	9	2.07	c-C	0.39	0.18
Isere, France	-71	75	-50	13	-27	63	51	6	2.81	c-C	0.43	0.15
Delaware à Trenton, NJ	-76	48	-63	0	-28	64	55	10	1.38	c-C	0.31	0.18
Conococheague C à Fairview, MD	-74	131	-44	23	-14	67	55	16	1.11	c-C	0.32	0.21
Fisher à Libby, MT	-67	85	-51	42	1	93	56	13	1.30	c-C	0.68	0.14
Juniata R à Newport, PA	-70	38	-47	7	-19	55	57	15	1.24	c-C	0.49	0.15
Muddy C nr Vaughn, MT	-73	38	-61	1	-20	61	59	11	1.35	s-C	0.42	0.13
Mad à Arcata, CA	-56	47	-46	8	-21	54	59	22	1.36	c-C	0.84	0.14
Coal à Alum Creek, AZ	-43	91	-18	51	12	69	61	20	1.29	c-C	0.64	0.16
Trinity à Hoopa, CA	7	150	31	101	60	70	62	21	1.47	c-C	0.85	0.10
Siustlaw à Mapleton, OR	-81	26	-71	-12	-38	59	62	17	1.13	c-C	0.52	0.14
Feàher à Gridley, CA	-88	162	-77	62	-2	139	63	18	0.85	c-C	0.12	0.09
Pembina R à Walhalla, ND	-82	13	-74	-24	-48	50	64	32	0.93	s-C	0.49	0.16
Eel à Fort seward, CA	-71	47	-55	14	-18	69	65	28	1.44	c-C	0.87	0.14
Rappahannock R à Remington, VA	-77	119	-68	-8	-48	60	66	19	1.35	c-C	0.39	0.19
Brandywine creek à Chadds ford, PA	-80	45	-69	-27	-55	43	69	14	1.66	s-C	0.43	0.17
Redwood à Burkburnett, TX	342	2689	626	1704	1022	1078	69	22	1.19	c-C	0.31	0.14
Pecos à Santa rosa, Nm	-36	50161	0	2569	94	2570	70	33	1.42	c-C	0.61	0.30
Klamath R à Orleans, CA	-66	141	-46	102	-13	148	71	16	1.82	c-C	0.80	0.08
Gila R nr Solomon, AZ	-81	2116	-70	759	198	829	71	26	1.00	c-C	0.45	0.49
Upper Iowa à Dorchester, IA	-88	246	-72	59	-36	131	75	18	1.57	s-C	0.40	0.24
Eel à Scotia, CA	-70	203	-26	61	17	88	76	30	1.52	c-C	0.84	0.17
Creek river, Ca	-87	56	-69	-9	-43	60	81	23	0.89	s-C	0.36	0.14
San pedro à Charleston, Ar	-20	2499	8	915	215	907	82	48	1.37	s-C	0.62	0.31
Arkansas à Kinsley, KS	-59	440	-47	87	2	134	83	27	0.87	c-C	0.35	0.20
Paria à Leesferry, Ar	86	58052	580	15729	2665	15149	83	34	2.10	c-C	0.53	0.68
Sanluisrey à Oceanside, CA	-99	1049	-91	575	140	666	96	44	0.55	s-C	0.33	0.13
Santa Clara R à Los Angeles-Ventura Co Line, CA	-37	4503	18	965	176	947	98	61	0.88	c-C	0.44	0.26

Nutriments dissous et totaux

Site	Param	Min	Max	e10	e90	e50	Imprécisior	M _{2%}	W _{2%}	b _{50sup}	Typologie	r ²	σ ²
Oise à Mery, France	NH4	-32	42	-27	37	10	65	7	8	-0.37	d-D	0.06	0.06
Seine à Choisy, France	NH4	-43	89	-38	51	15	89	14	7	-0.04	d-S	0.00	0.04
Marne à Neuilly, France	NH4	-28	45	-23	20	8	43	24	8	-0.31	d-D	0.18	0.04
Oise à Mery, France	NO3	-7	10	-4	6	2	10	6	8	-0.16	c-D	0.02	0.00
Seine à Choisy, France	NO3	-8	17	-7	11	1	18	7	7	-0.03	c-S	0.23	0.01
Marne à Neuilly, France	NO3	-19	20	-16	12	1	28	8	8	0.06	c-S	0.19	0.01
Cuyahoga à Independence, OH	NO3	-17	30	-11	14	-1	25	8	12	-0.42	d-D	0.65	0.02
Muskingum à McConnelsville, OH	NO3	-20	23	-13	16	3	29	14	12	0.06	c-S	0.24	0.06
Scioto à Chilicothe	NO3	-28	35	-20	20	-1	41	17	14	0.06	s-S	0.18	0.02
Great Miami below Miamisburg	NO3	-9	56	2	37	19	35	11	9	0.16	s-S	0.14	0.02
Maumee à Waterville, OH	NO3	-21	342	10	125	57	116	18	14	0.32	c-S	0.45	0.27
Raisan à Monroe, MI	NO3	33	956	80	488	271	408	17	16	0.08	c-S	0.58	0.08
Sandusky nr Fremont, OH	NO3	86	803	129	584	340	455	21	19	0.03	c-S	0.47	0.25
Scioto à Chilicothe	PO4	-31	47	-20	23	5	43	13	12	-0.02	d-S	0.10	0.05
Great Miami below Miamisburg	PO4	-37	21	-25	8	-6	34	18	14	0.02	d-S	0.35	0.03
Maumee à Waterville, OH	PO4	-7	638	39	178	82	139	22	16	0.17	c-C	0.17	0.27
Raisan à Monroe, MI	PO4	-44	202	-31	66	15	96	30	14	0.51	s-C	0.02	0.22
Sandusky nr Fremont, OH	PO4	-9	587	50	346	158	296	31	19	0.24	c-C	0.35	0.34
Muskingum à McConnelsville, OH	PO4	-48	191	-24	123	56	147	54	9	-0.16	d-D	0.12	0.31
Grand à Painesville, OH	PO4	3899	310825	9605	161057	41880	151452	76	17	0.01	d-S	0.10	0.22
Scioto à Chilicothe	Plot	-28	18	-21	6	-8	27	17	12	0.24	d-C	0.01	0.02
Muskingum à McConnelsville, OH	Plot	-31	21	-23	8	-12	31	20	9	0.53	s-C	0.24	0.02
Great Miami below Miamisburg	Plot	-45	17	-34	-5	-21	29	24	14	0.37	d-C	0.07	0.03
Raisan à Monroe, MI	Plot	-48	22	-34	6	-18	39	30	14	0.67	d-C	0.07	0.07
Maumee à Waterville, OH	Plot	-50	27	-32	4	-13	36	31	16	0.49	s-C	0.42	0.03
Sandusky nr Fremont, OH	Plot	-37	62	-23	30	-1	53	33	19	0.52	c-C	0.49	0.07
Grand à Painesville, OH	Plot	-50	38	-37	21	-7	58	36	17	0.50	d-C	0.08	0.07
Muskingum à McConnelsville, OH	TKN	-24	11	-17	3	-7	20	17	9	0.38	s-C	0.02	0.02
Scioto à Chilicothe	TKN	-25	17	-17	5	-6	21	18	12	0.31	s-C	0.13	0.02
Raisan à Monroe, MI	TKN	-37	35	-26	14	-6	40	22	14	0.33	d-C	0.09	0.03
Great Miami below Miamisburg	TKN	-41	16	-28	3	-12	31	22	14	0.42	d-C	0.02	0.04
Cuyahoga à Independence, OH	TKN	-33	45	-24	22	-8	46	22	12	0.23	c-C	0.06	0.03
Maumee à Waterville, OH	TKN	-41	9	-25	0	-10	24	26	16	0.31	s-C	0.11	0.02
Sandusky nr Fremont, OH	TKN	-35	25	-24	10	-9	34	29	19	0.36	c-C	0.36	0.03

Sels dissous totaux

Site	Min	Max	e10	e90	e50	Imprécision	M _{2%}	W _{2%}	b _{50sup}	Typologie	r ²	σ ²
Ocmulgee à Ocmulgee, GA	-12	9	-7	5	1	12	3	3	-0.69	d-D	0.81	0.004
Colorado à Lee Ferry, AZ	-15	9	-11	6	2	17	4	4	-0.07	d-D	0.13	0.002
Missouri à Garrison, ND	-12	11	-9	9	4	18	4	3	0.03	s-S	0.01	0.002
Columbia nr Quincy, OR	-6	9	-5	7	0	12	4	4	-0.21	s-D	0.26	0.003
Pecos à Pecos, TX	-12	40	-3	22	4	25	5	10	-0.41	s-D	0.11	0.009
Missouri à Nebraska City, NE	-9	11	-6	7	1	14	5	7	-0.24	d-D	0.13	0.003
Gunnison nr Gd Junction, CO	-9	10	-6	8	1	14	6	10	-0.52	s-D	0.69	0.007
Colorado nr Cisco, UT	-11	13	-9	10	2	19	6	12	-0.53	d-D	0.87	0.003
Snake à Snake, ID	-5	5	-3	2	-1	5	6	7	-0.14	d-D	0.74	0.002
Oise à Mery, France	-9	10	-7	8	3	15	7	7	-0.19	s-D	0.29	0.002
Green à Green, UT	-8	22	-5	15	2	20	7	11	-0.40	d-D	0.56	0.006
Marne à Neuilly, France	-4	4	-2	3	1	5	7	8	-0.05	d-D	0.03	0.001
Delaware à Trenton, NJ	-10	8	-4	5	0	9	7	11	-0.30	d-D	0.77	0.002
Clackamas à Estacada, OR	-6	5	-4	2	-1	6	8	10	-0.18	d-D	0.84	0.002
N Santiam à Mehama, OR	-8	8	-5	5	0	10	8	9	-0.20	d-D	0.58	0.002
Peace à Zolfo Springs, FL	-9	11	-6	7	0	13	9	14	-0.35	d-D	0.81	0.003
Arkansas nr Avondale, CO	-18	11	-7	7	-1	13	9	11	-0.26	d-D	0.75	0.004
Arkansas à Granite, CO	-11	19	-9	8	4	17	9	12	-0.21	d-D	0.67	0.005
Dolores nr Cisco, UT	-26	21	-17	15	7	32	9	22	-0.64	d-D	0.84	0.023
Sun nr Vaughn, MT	-8	13	-5	8	-2	12	10	15	-0.30	d-D	0.70	0.004
Duchesne à Duchesne, UT	-12	23	-6	15	-1	22	10	18	-0.41	d-D	0.72	0.011
San Joaquin à San Joaquin, CA	-12	26	-8	3	-4	11	10	20	-0.52	d-D	0.74	0.016
Arkansas à Ralston, OK	-14	41	-10	26	5	36	10	24	-0.41	c-D	0.41	0.021
NF Ninnescah, KS	-6	22	-3	16	7	20	10	21	-0.34	c-D	0.19	0.005
San Juan nr Bluff, UT	-17	21	-14	7	-3	20	11	8	-0.24	d-D	0.63	0.009
Brandywine à Chadds Ford, PA	-22	22	-15	14	2	29	11	15	-0.19	d-D	0.40	0.004
Seine à Choisy, France	-5	6	-3	4	1	7	11	16	-0.21	c-D	0.00	0.001
Potomac nr. Wash, DC, MA	-11	20	-8	14	3	21	11	16	-0.21	d-D	0.60	0.005
North Canadian à Britton, OK	-14	75	-5	64	5	69	12	18	0.03	c-D	0.01	0.022
North Canadian nr Yukon, OK	-19	52	-10	33	6	43	13	19	-0.10	s-D	0.01	0.017
Jackson à Falling Spring, VA	-23	16	-15	9	-3	23	14	18	-0.16	d-D	0.31	0.002
S F Shenandoah à Front Royal, VA	-20	11	-11	6	0	17	14	17	-0.17	d-D	0.50	0.006
Virgin à Littlefield, AZ	-10	16	-8	8	-5	16	14	20	-0.39	d-D	0.80	0.004
Arkansas à Las Animas, CO	-21	32	-14	28	-1	42	16	25	-0.33	d-D	0.76	0.008
Wichita nr Charlie, TX	-16	24	-11	16	5	28	16	21	-0.31	d-D	0.35	0.016
Jacksongath	-11	7	-8	4	-2	11	17	18	-0.04	d-S	0.71	0.004
North wichita à Truscott, TX	-10	44	-5	22	5	27	17	48	-0.48	d-D	0.56	0.018
North wichita à paducah, TX	-35	45	-15	11	-2	26	18	48	-0.45	d-D	0.54	0.010
Wichita à Wichita Falls, TX	-25	38	-12	24	4	37	18	28	-0.37	d-D	0.49	0.017
Rappahannock à Remington, VA	-22	15	-14	11	0	25	18	20	-0.04	d-D	0.18	0.005
Canadian à amarillo, TX	15	71	15	70	27	55	19	35	-0.41	c-D	0.15	0.067
Medina à San Antonio, TX	-11	16	-4	10	2	14	19	32	-0.24	d-D	0.74	0.002
Bird C nr Catoosa, OK	-14	17	-10	9	1	19	19	24	-0.12	d-D	0.32	0.007
Sheneyne à Lisbon, ND	-19	17	-15	11	-3	26	22	27	-0.12	d-D	0.49	0.005
Meherrin à Emporia, VA	-37	141	-21	72	-5	93	23	22	-0.15	s-S	0.03	0.029
Knife à Hazen, ND	-8	48	-4	24	10	28	24	48	-0.25	d-D	0.52	0.010
Redwood nr Burkburnett, TX	-26	38	-8	22	2	29	27	37	-0.30	d-D	0.43	0.019

Annexe 3 : Incertitudes interannuelles générées par la méthode SRC₅₀ pour les trois types de matériaux à un intervalle d'échantillonnage mensuel

Matière en suspension

Site	Min	Max	e10	e90	e50	Imprécision	M _{2%}	W _{2%}	b _{50sup}	Typologie	r ² _{sup}	σ ² _{sup}
Missouri à Culbertson, MT	-45	58	-38	2	-22	40	16	6	1.36	C-C	0.24	0.10
Rhin à Maxau, Germany	-40	50	-35	15	-16	50	16	5	1.13	C-C	0.23	0.05
Seine à Poses, France	-33	43	-27	16	-14	43	16	7	1.06	C-C	0.48	0.03
Oise à Mery, France	-56	86	-50	22	-18	73	17	8	0.67	C-C	0.18	0.07
charente, France	-47	60	-34	-1	-16	33	18	11	-0.15	C-D	0.03	0.08
Tennessee à Paducah, KY	-55	64	-38	13	-8	50	21	10	0.69	C-C	0.44	0.10
Marne à Neuilly, France	-54	32	-46	9	-14	55	22	8	1.07	C-C	0.46	0.07
Sacramento à Freeport, CA	-61	62	-53	27	-28	80	23	7	0.91	C-C	0.46	0.06
Des Moines à Saylorville, IA	-56	120	-49	44	-23	92	23	12	0.54	C-C	0.24	0.07
Mississippi R à St Louis, MO	-70	92	-48	32	-16	80	23	9	1.20	C-C	0.16	0.09
Mississippi à Anoka, MN	-58	67	-35	13	-18	48	23	9	1.20	S-C	0.43	0.07
Isle, France	-51	117	-33	35	-6	67	24	12	0.66	C-C	0.42	0.05
Seine à Choisy, France	-51	37	-45	13	-15	58	25	7	1.45	S-C	0.60	0.05
Green R à Green , UT	-79	87	-57	18	-26	75	25	11	0.67	C-C	0.31	0.20
Iowa à Wappelo, IA		79	-57	23	-27	80	26	9	0.55	C-C	0.03	0.16
Rio Grande à Otowi Bridge, NM	-82	149	-68	50	-44	118	26	12	0.33	C-C	0.04	0.18
Minnesota R à Mankato, OH	-7	2054	-10	-57	-18	-40	27	15	0.35	C-C	0.07	0.16
Tennessee à Savannah, TN	-55	53	-35	13	-19	48	28	10	0.91	C-C	0.34	0.10
Scioto à Chillicothe, OH	-60	47	-29	10	-10	39	28	12	0.90	C-C	0.46	0.08
Columbia à Vancouver, WA	-52	94	-46	43	-9	88	30	6	1.70	C-C	0.56	0.08
Iowa à Wappelo, IA	-71	43	-62	-6	-43	56	32	8	0.32	C-C	0.12	0.13
Green R nr Jensen , UT	-72	92	-65	42	-26	107	34	11	1.12	C-C	0.28	0.23
Dordogne, France	-72	86	-60	-6	-40	54	35	8	1.46	C-C	0.35	0.14
Garonne, France	-62	131	-48	11	-23	59	35	8	1.83	C-C	0.36	0.19
Tradewater à Olney, KY	-66	203	-45	25	-20	69	35	18	0.68	C-C	0.39	0.16
Green à Mudfordville, KY	-58	67	-47	-1	-29	46	36	14	0.84	C-C	0.25	0.15
Brazos à Richmond, TX	-77	61	-44	16	-14	60	36	15	0.97	C-C	0.63	0.06
Arkansas à Las Animas, CO	-93	68	-74	-6	-50	68	37	14	0.61	C-C	0.06	0.38
Little Black à Success, MO	-77	53	-65	6	-43	71	38	20	-0.10	S-S	0.02	0.23
East Fork White R à Seymour, IN	-67	91	-45	2	-25	47	39	16	0.58	C-C	0.20	0.11
Tennessee Chattanooga, TN	-54	63	-37	18	-14	55	39	11	1.21	C-C	0.22	0.12
Cuyahoga Independence, OH	-59	7	-50	-16	-36	34	41	10	0.97	C-C	0.30	0.18
Cuyahoga Old Portage, OH	-73	46	-56	-5	-34	52	41	10	0.97	C-C	0.26	0.13
Sandusky nr Fremont, OH	-60	185	-41	39	-13	80	42	19	0.81	C-C	0.43	0.15
San Juan R à Shiprock, NM	-94	35	-87	-21	-69	66	43	11	0.35	C-C	0.01	0.42
Garonne94, France	-58	64	-47	4	-22	51	44	10	1.83	C-C	0.51	0.14
Maumee à Waterville, OH	-23	39	-18	13	-7	31	44	19	0.84	S-C	0.29	0.02
Dan à Paces, VA	-59	134	-41	43	-7	85	47	15	1.16	C-C	0.58	0.05
Arkansas R à Arkansas city, KS	-82	236	-53	54	-18	108	47	24	0.91	C-C	0.42	0.13
River Raisin à Monroe, MI	-74	108	-57	5	-34	62	49	15	0.92	S-C	0.33	0.13
Grand à Painesville, OH	-57	92	-44	6	-23	50	49	17	0.99	S-C	0.53	0.10
Grand à Painesville, OH	-82	99	-69	2	-40	70	49	17	0.99	S-C	0.37	0.19
Gave, France	-67	711	-47	97	-10	144	49	9	2.07	C-C	0.48	0.16
Isere, France	-72	42	-60	-18	-46	41	51	6	2.81	C-C	0.53	0.12
Delaware à Trenton, NJ	-83	39	-73	-19	-40	53	55	10	1.38	C-C	0.31	0.19
Conococheague C à Fairview, MD	-82	249	-61	22	-33	83	55	16	1.11	C-C	0.30	0.20
Fisher à Libby, MT	-78	26	-65	2	-27	67	56	13	1.30	C-C	0.60	0.13
Juniata R à Newport, PA	-77	83	-55	-4	-31	51	57	15	1.24	C-C	0.38	0.15
Muddy C nr Vaughn, MT	-67	8	-56	-10	-31	46	59	11	1.35	S-C	0.43	0.14
Mad à Arcata, CA	-53	131	-38	64	5	102	59	22	1.36	C-C	0.82	0.07
Coal à Alum Creek, AZ	-50	325	-23	62	7	85	61	20	1.29	C-C	0.64	0.10
Trinity à Hoopa, CA	-9	235	10	94	42	83	62	21	1.47	C-C	0.69	0.11
Siuslaw à Mapleton, OR	-73	58	-58	8	-28	66	62	17	1.13	C-C	0.67	0.09
Feåher à Gridley, CA	-89	110	-79	55	-20	133	63	18	0.85	C-C	0.19	0.10
Pembina R à Walhalla, ND	-89	167	-86	52	-31	139	64	32	0.93	S-C	0.68	0.11
Eel à Fort seaward, CA	-51	427	-23	177	60	200	65	28	1.44	C-C	0.87	0.07
Rappahannock R à Remington, VA	-78	1597	-64	99	-28	163	66	19	1.35	C-C	0.46	0.15
Brandywine creek à Chadds ford, PA	-78	766	-61	83	-34	144	69	14	1.66	S-C	0.45	0.18
Redwood à Burkburnett, TX	-55	1087	-14	242	44	256	69	22	1.19	C-C	0.83	0.11
Pecos à Santa rosa, Nm	-81	21133	-64	801	-35	865	70	33	1.42	C-C	0.45	0.39
Klamath R à Orleans, CA	-59	211	-34	97	34	130	71	16	1.82	C-C	0.73	0.08
Gila R nr Solomon, AZ	-92	118	-89	46	-54	135	71	26	1.00	C-C	0.25	0.50
Upper Iowa à Dorchester, IA	-88	904	-74	119	-43	193	75	18	1.57	S-C	0.43	0.26
Eel à Scotia, CA	-64	647	8	219	76	211	76	30	1.52	C-C	0.80	0.13
Creek river, Ca	-91	194	-75	-10	-53	65	81	23	0.89	S-C	0.32	0.18
San pedro à Charleston, Ar	-39	8817	15	2480	366	2465	82	48	1.37	S-C	0.66	0.32
Arkansas à Kinsley, KS	-74	637	-67	20	-38	86	83	27	0.87	C-C	0.19	0.24
Paria à Leesferry, Ar	-70	13643	-13	1706	236	1720	83	34	2.10	C-C	0.42	0.53
Sanluisrey à Oceanside, CA	-100	283	-95	127	-29	222	96	44	0.55	S-C	0.16	0.34
Santa Clara R à Los Angeles-Ventura Co Line, CA	-69	2168	-53	179	7	232	98	61	0.88	C-C	0.36	0.22

Nutriments dissous et totaux

Site	Param	Min	Max	e10	e90	e50	Imprécision	M _{2%}	W _{2%}	b _{50sup}	Typologie	r ² _{sup}	σ ² _{sup}
Oise à Mery, France	NH4	-58	32	-44	12	-13	57	7	8	-0.37	d-D	0.08	0.05
Seine à Choisy, France	NH4	-51	46	-46	27	-6	73	14	7	-0.04	d-S	0.01	0.04
Marne à Neuilly, France	NH4	-37	12	-31	6	-6	37	24	8	-0.31	d-D	0.13	0.03
Oise à Mery, France	NO3	-15	9	-4	5	0	9	6	8	-0.16	c-D	0.25	0.00
Seine à Choisy, France	NO3	-11	11	-4	5	0	8	7	7	-0.03	c-S	0.02	0.00
Marne à Neuilly, France	NO3	-14	23	-6	7	0	13	8	8	0.06	c-S	0.02	0.01
Cuyahoga à Independence, OH	NO3	-46	71	-18	19	-1	37	8	12	-0.42	d-D	0.29	0.02
Muskingum à McConnelsville, OH	NO3	-52	24	-10	11	1	20	11	9	0.16	c-S	0.08	0.02
Scioto à Chilicothe	NO3	-33	49	-14	15	-1	29	14	12	0.06	s-S	0.02	0.02
Great Miami below Miamisburg	NO3	-41	108	-21	23	-4	44	17	14	0.06	s-S	0.03	0.02
Maumee à Waterville, OH	NO3	-48	71	-18	18	0	36	17	16	0.08	c-S	0.02	0.05
Raisan à Monroe, MI	NO3	-51	69	-22	22	0	44	18	14	0.32	c-S	0.19	0.03
Sandusky nr Fremont, OH	NO3	-52	141	-22	25	-1	47	21	19	0.03	c-S	0.01	0.05
Scioto à Chilicothe	PO4	-41	19	-29	10	-6	38	13	12	-0.02	d-S	0.01	0.04
Great Miami below Miamisburg	PO4	-35	19	-26	7	-11	33	18	14	0.02	d-S	0.02	0.02
Maumee à Waterville, OH	PO4	-55	229	-36	24	-20	60	22	16	0.17	c-C	0.01	0.15
Raisan à Monroe, MI	PO4	-65	164	-53	10	-27	63	30	14	0.51	s-C	0.10	0.20
Sandusky nr Fremont, OH	PO4	-68	164	-55	48	-18	103	31	19	0.24	c-C	0.10	0.22
Muskingum à McConnelsville, OH	PO4	-69	85	-56	27	-14	83	54	9	-0.16	d-D	0.07	0.21
Grand à Painesville, OH	PO4	-97	-22	-95	-72	-90	23	76	17	0.01	d-S	0.01	0.19
Scioto à Chilicothe	Ptot	-25	17	-19	7	-5	25	17	12	0.24	d-C	0.21	0.02
Muskingum à McConnelsville, OH	Ptot	-33	33	-24	13	-13	36	20	9	0.53	s-C	0.41	0.02
Great Miami below Miamisburg	Ptot	-36	56	-23	16	-15	39	24	14	0.37	d-C	0.30	0.02
Raisan à Monroe, MI	Ptot	-40	55	-27	3	-13	30	30	14	0.67	d-C	0.39	0.05
Maumee à Waterville, OH	Ptot	-45	53	-22	12	-5	34	31	16	0.49	s-C	0.56	0.02
Sandusky nr Fremont, OH	Ptot	-45	63	-28	26	-5	54	33	19	0.52	c-C	0.40	0.06
Grand à Painesville, OH	Ptot	-52	26	-41	13	-13	55	36	17	0.50	d-C	0.36	0.05
Muskingum à McConnelsville, OH	TKN	-23	11	-17	4	-7	21	17	9	0.38	s-C	0.25	0.02
Scioto à Chilicothe	TKN	-26	22	-15	8	-5	23	18	12	0.31	s-C	0.31	0.02
Raisan à Monroe, MI	TKN	-37	40	-26	11	-4	37	22	14	0.33	d-C	0.26	0.02
Great Miami below Miamisburg	TKN	-34	39	-21	18	-7	39	22	14	0.42	d-C	0.39	0.02
Cuyahoga à Independence, OH	TKN	-30	31	-25	13	-12	39	22	12	0.23	c-C	0.09	0.04
Maumee à Waterville, OH	TKN	-36	25	-20	12	-6	32	26	16	0.31	s-C	0.39	0.01
Sandusky nr Fremont, OH	TKN	-34	35	-21	17	-4	38	29	19	0.36	c-C	0.42	0.03

Sels dissous totaux

Site	Min	Max	e10	e90	e50	Imprécision	M _{2%}	W _{2%}	b _{50sup}	Typologie	r ² _{sup}	σ ² _{sup}
Ocmulgee à Ocmulgee, GA	-14	7	-8	3	-1	11	3	3	-0.69	d-D	0.28	0.006
Colorado à Lee Ferry, AZ	-16	8	-12	5	1	17	4	4	-0.07	d-D	0.02	0.001
Missouri à Garrison, ND	-13	11	-9	8	3	18	4	3	0.03	s-S	0.01	0.002
Columbia nr Quincy, OR	-7	8	-6	5	-1	11	4	4	-0.21	s-D	0.10	0.003
Pecos à Pecos, TX	-12	42	-5	9	2	14	5	10	-0.41	s-D	0.09	0.011
Missouri à Nebraska City, NE	-54	9	-10	4	-1	14	5	7	-0.24	d-D	0.24	0.003
Gunnison nr Gd Junction, CO	-12	8	-9	6	-2	14	6	10	-0.52	s-D	0.62	0.008
Colorado nr Cisco, UT	-13	13	-10	9	2	20	6	12	-0.53	d-D	0.83	0.004
Snake à Snake, ID	-31	4	-25	1	-2	25	6	7	-0.14	d-D	0.20	0.003
Oise à Mery, France	-12	9	-9	6	3	15	7	7	-0.19	s-D	0.31	0.002
Green à Green, UT	-12	19	-9	13	0	22	7	11	-0.40	d-D	0.56	0.008
Marne à Neuilly, France	-4	4	-2	3	0	5	7	8	-0.05	d-D	0.12	0.001
Delaware à Trenton, NJ	-11	8	-5	4	-1	9	7	11	-0.30	d-D	0.54	0.003
Clackamas à Estacada, OR	-48	6	-5	2	-2	7	8	10	-0.18	d-D	0.35	0.002
N Santiam à Mehama, OR	-11	7	-6	4	-1	10	8	9	-0.20	d-D	0.44	0.003
Peace à Zolfo Springs, FL	-10	9	-7	6	-2	13	9	14	-0.35	d-D	0.71	0.004
Arkansas nr Avondale, CO	-18	11	-7	5	-2	13	9	11	-0.26	d-D	0.43	0.005
Arkansas à Granite, CO	-10	16	-9	6	1	14	9	12	-0.21	d-D	0.48	0.004
Dolores nr Cisco, UT	-33	14	-25	7	0	32	9	22	-0.64	d-D	0.79	0.026
Sun nr Vaughn, MT	-9	12	-6	6	-3	12	10	15	-0.30	d-D	0.61	0.005
Duchesne à Duchesne, UT	-18	18	-9	11	-4	20	10	18	-0.41	d-D	0.57	0.012
San Joaquin à San Joaquin, CA	-79	18	-71	-2	-11	69	10	20	-0.52	d-D	0.65	0.023
Arkansas à Ralston, OK	-19	21	-13	11	-6	24	10	24	-0.41	c-D	0.50	0.021
NF Ninnescah, KS	-7	7	-5	3	-1	8	10	21	-0.34	c-D	0.67	0.003
San Juan nr Bluff, UT	-19	14	-16	3	-5	19	11	8	-0.24	d-D	0.13	0.012
Brandywine à Chadds Ford, PA	-23	25	-16	13	0	28	11	15	-0.19	d-D	0.17	0.006
Seine à Choisy, France	-5	4	-4	3	1	7	11	16	-0.21	c-D	0.24	0.001
Potomac nr. Wash, DC, MA	-33	19	-10	12	-1	22	11	16	-0.21	d-D	0.39	0.007
North Canadian à Britton, OK	-22	81	-14	52	-2	65	12	18	0.03	c-D	0.02	0.028
North Canadian nr Yukon, OK	-30	53	-16	21	-3	38	13	19	-0.10	s-D	0.04	0.024
Jackson à Falling Spring, VA	-21	14	-13	9	-3	22	14	18	-0.16	d-D	0.09	0.001
S F Shenandoah à Front Royal, VA	-22	11	-10	5	-2	15	14	17	-0.17	d-D	0.24	0.007
Virgin à Littlefield, AZ	-19	13	-9	3	-6	12	14	20	-0.39	d-D	0.73	0.006
Arkansas à Las Animas, CO	-54	28	-18	24	-5	41	16	25	-0.33	d-D	0.69	0.009
Wichita nr Charlie, TX	-24	19	-18	10	-2	28	16	21	-0.31	d-D	0.39	0.020
Jacksongath	-10	9	-8	5	-1	13	17	18	-0.04	d-S	0.36	0.005
North wichita à Truscott, TX	-22	15	-13	2	-6	15	17	48	-0.48	d-D	0.62	0.019
North wichita à paducah, TX	-41	45	-19	7	-4	26	18	48	-0.45	d-D	0.51	0.014
Wichita à Wichita Falls, TX	-31	34	-18	18	-1	36	18	28	-0.37	d-D	0.41	0.024
Rappahannock à Remington, VA	-22	19	-13	11	0	24	18	20	-0.04	d-D	0.02	0.006
Canadian à amarillo, TX	-37	16	-26	2	-12	28	19	35	-0.41	c-D	0.43	0.042
Medina à San Antonio, TX	-15	15	-5	9	1	14	19	32	-0.24	d-D	0.70	0.003
Bird C nr Catoosa, OK	-16	15	-11	8	0	19	19	24	-0.12	d-D	0.28	0.007
Sheyenne à Lisbon, ND	-20	18	-17	9	-5	25	22	27	-0.12	d-D	0.34	0.005
Meherrin à Emporia, VA	-48	100	-32	50	-15	82	23	22	-0.15	s-S	0.09	0.031
Knife à Hazen, ND	-16	45	-6	18	5	25	24	48	-0.25	d-D	0.54	0.011
Redwood nr Burkburnett, TX	-43	23	-22	9	-6	31	27	37	-0.30	d-D	0.42	0.021

Annexe 4 : Incertitudes interannuelles générées par la méthode SRC₅₀* pour les trois types de matériaux à un intervalle d'échantillonnage mensuel.

Matière en suspension

Site	Min	Max	e10	e90	e50	Imprécision	M _{2%}	W _{2%}	b _{50sup}	Typologie	r _{sup}	σ ² _{sup}
Missouri à Culbertson, MT	-31	97	-23	33	1	57	16	6	1.36	C-C	0.24	0.10
Rhin à Maxau, Germany	-33	70	-26	30	-5	56	16	5	1.13	C-C	0.23	0.05
Seine à Poses, France	-30	55	-22	27	-6	50	16	7	1.06	C-C	0.48	0.03
Oise à Mery, France	-49	124	-41	43	-2	84	17	8	0.67	C-C	0.18	0.07
charente, France	-30	134	-19	22	-1	40	18	11	-0.15	C-D	0.03	0.08
Tennessee à Paducah, KY	-42	128	-20	52	20	72	21	10	0.69	C-C	0.44	0.10
Marne à Neuilly, France	-47	64	-37	29	2	66	22	8	1.07	C-C	0.46	0.07
Sacramento à Freeport, CA	-57	99	-47	50	-16	98	23	7	0.91	C-C	0.46	0.06
Des Moines à Saylorville, IA	-51	165	-39	74	-8	113	23	12	0.54	C-C	0.24	0.07
Mississippi R à St Louis, MO	-64	142	-35	67	5	102	23	9	1.20	C-C	0.16	0.09
Mississippi à Anoka, MN	-50	99	-19	37	1	56	23	9	1.20	S-C	0.43	0.07
Isle, France	-40	166	-24	60	7	84	24	12	0.66	C-C	0.42	0.05
Seine à Choisy, France	-45	56	-37	30	-3	67	25	7	1.45	S-C	0.60	0.05
Green R à Green , UT	-65	212	-28	98	23	126	25	11	0.67	C-C	0.31	0.20
Iowa à Wappelo, IA	-61	177	-39	71	3	111	26	9	0.55	C-C	0.03	0.16
Rio Grande à Otowi Bridge, NM	-71	331	-47	140	-9	186	26	12	0.33	C-C	0.04	0.18
Minnesota R à Mankato, OH	-4	3063	-2	67	-7	81	27	15	0.35	C-C	0.07	0.16
Tennessee à Savannah, TN	-42	97	-17	47	6	64	28	10	0.91	C-C	0.34	0.10
Scioto à Chillicothe, OH	-45	90	-15	44	10	58	28	12	0.90	C-C	0.46	0.08
Columbia à Vancouver, WA	-46	151	-37	79	14	116	30	6	1.70	C-C	0.56	0.08
Iowa à Wappelo, IA	-59	131	-44	45	-14	89	32	8	0.32	C-C	0.12	0.13
Green R nr Jensen , UT	-53	237	-37	155	34	193	34	11	1.12	C-C	0.28	0.23
Dordogne, France	-63	175	-45	40	-12	86	35	8	1.46	C-C	0.35	0.14
Garonne, France	-42	444	-22	114	29	136	35	8	1.83	C-C	0.36	0.19
Tradewater à Olney, KY	-41	340	-18	91	18	109	35	18	0.68	C-C	0.39	0.16
Green à Mudfordville, KY	-42	152	-24	49	4	73	36	14	0.84	C-C	0.25	0.15
Brazos à Richmond, TX	-74	86	-35	35	-1	70	36	15	0.97	C-C	0.63	0.06
Arkansas à Las Animas, CO	-84	370	-35	152	29	187	37	14	0.61	C-C	0.06	0.38
Little Black à Success, OH	-59	207	-39	94	1	133	38	20	-0.10	S-S	0.02	0.23
East Fork White R à Seymour, IN	-55	155	-27	39	1	66	39	16	0.58	C-C	0.20	0.11
Tennessee Chattanooga, TN	-39	120	-17	57	16	74	39	11	1.21	C-C	0.22	0.12
Cuyahoga Independence, OH	-48	69	-33	25	-10	58	41	10	0.97	C-C	0.30	0.18
Cuyahoga Old Portage, OH	-56	130	-30	52	4	82	41	10	0.97	C-C	0.26	0.13
Sandusky nr Fremont, OH	-39	326	-14	105	28	119	42	19	0.81	C-C	0.43	0.15
San Juan R à Shiprock, NM	-86	365	-66	134	-9	200	43	11	0.35	C-C	0.01	0.42
Garonne94, France	-40	118	-24	54	12	78	44	10	1.83	C-C	0.51	0.14
Maumee à Waterville, OH	-19	49	-13	20	-2	34	44	19	0.84	S-C	0.29	0.02
Dan à Paces, VA	-52	163	-33	64	8	97	47	15	1.16	C-C	0.58	0.05
Arkansas R à Arkansas city, KS	-74	364	-36	123	16	159	47	24	0.91	C-C	0.42	0.13
River Raisin à Monroe, MI	-67	213	-39	57	-8	95	49	15	0.92	S-C	0.33	0.13
Grand à Painesville, OH	-42	154	-29	38	-1	67	49	17	0.99	S-C	0.53	0.10
Grand à Painesville, OH	-72	263	-51	74	-3	124	49	17	0.99	S-C	0.37	0.19
Gave, France	-57	2273	-30	280	43	310	49	9	2.07	C-C	0.48	0.16
Isere, France	-65	119	-46	15	-25	61	51	6	2.81	C-C	0.53	0.12
Delaware à Trenton, NJ	-73	128	-55	37	-3	92	55	10	1.38	C-C	0.31	0.19
Conococheague C à Fairview, MD	-72	576	-36	111	13	147	55	16	1.11	C-C	0.30	0.20
Fisher à Libby, MT	-69	92	-49	48	3	96	56	13	1.30	C-C	0.60	0.13
Juniata R à Newport, PA	-68	187	-33	43	3	76	57	15	1.24	C-C	0.38	0.15
Muddy C nr Vaughn, MT	-55	60	-37	31	-2	68	59	11	1.35	S-C	0.43	0.14
Mad à Arcata, CA	-45	177	-24	99	28	123	59	22	1.36	C-C	0.82	0.07
Coal à Alum Creek, AZ	-34	425	-5	125	41	130	61	20	1.29	C-C	0.64	0.10
Trinity à Hoopa, CA	18	326	47	158	89	111	62	21	1.47	C-C	0.69	0.11
Siuslaw à Mapleton, OR	-66	118	-47	36	-11	83	62	17	1.13	C-C	0.67	0.09
Feåher à Gridley, CA	-86	178	-72	104	3	176	63	18	0.85	C-C	0.19	0.10
Pembina R à Walhalla, ND	-86	259	-81	107	-8	189	64	32	0.93	S-C	0.68	0.11
Eel à Fort seward, CA	-42	506	-8	240	92	249	65	28	1.44	C-C	0.87	0.07
Rappahannock R à Remington, VA	-67	2423	-47	200	7	247	66	19	1.35	C-C	0.46	0.15
Brandywine creek à Chadds ford, PA	-67	1242	-40	193	1	233	69	14	1.66	S-C	0.45	0.18
Redwood à Burkburnett, TX	2	9976	162	1434	442	1273	69	22	1.19	C-C	0.83	0.11
Pecos à Santa rosa, Nm	-45	51617	-4	2263	66	2267	70	33	1.42	C-C	0.45	0.39
Klamath R à Orleans, CA	-47	271	-19	142	68	160	71	16	1.82	C-C	0.73	0.08
Gila R nr Solomon, AZ	-79	970	-65	440	67	505	71	26	1.00	C-C	0.25	0.50
Upper Iowa à Dorchester, IA	-82	1969	-54	323	7	378	75	18	1.57	S-C	0.43	0.26
Eel à Scotia, CA	-48	913	50	348	145	298	76	30	1.52	C-C	0.80	0.13
Creek river, Ca	-86	610	-65	64	-29	129	81	23	0.89	S-C	0.32	0.18
San pedro à Charleston, Ar	41	23837	169	6595	1018	6426	82	48	1.37	S-C	0.66	0.32
Arkansas à Kinsley, KS	-55	1337	-41	126	14	166	83	27	0.87	C-C	0.19	0.24
Paria à Leesferry, Ar	-8	45038	235	6918	1276	6683	83	34	2.10	C-C	0.42	0.53
Sanluisrey à Oceanside, CA	-98	2593	-70	1490	338	1560	96	44	0.55	S-C	0.16	0.34
Santa Clara R à Los Angeles-Ventura Co Line, CA	-48	3957	-16	408	97	425	98	61	0.88	C-C	0.36	0.22

Nutriments dissous et totaux

Site	Param	Min	Max	e10	e90	e50	Imprécision	M _{2%}	W _{2%}	b _{50sup}	Typologie	r ² _{sup}	σ ² _{sup}
Oise à Mery, France	NH4	-33	298	-1	147	54	149	7	8	-0.37	d-D	0.08	0.05
Seine à Choisy, France	NH4	-44	64	-38	44	7	82	14	7	-0.04	d-S	0.01	0.04
Marne à Neuilly, France	NH4	-29	67	-23	34	10	57	24	8	-0.31	d-D	0.13	0.03
Oise à Mery, France	NO3	-8	6	-5	5	2	10	6	8	-0.16	c-D	0.25	0.00
Seine à Choisy, France	NO3	-9	11	-7	6	-1	14	7	7	-0.03	c-S	0.02	0.00
Marne à Neuilly, France	NO3	-18	17	-15	9	0	24	8	8	0.06	c-S	0.02	0.01
Cuyahoga à Independence, OH	NO3	-17	30	-10	16	-1	26	8	12	-0.42	d-D	0.29	0.02
Muskingum à McConnelsville, OH	NO3	-19	23	-11	12	1	23	11	9	0.16	c-S	0.08	0.02
Scioto à Chilicothe	NO3	-22	23	-14	14	2	28	14	12	0.06	s-S	0.02	0.02
Great Miami below Miamisburg	NO3	-27	56	-20	20	-2	40	17	14	0.06	s-S	0.03	0.02
Maumee à Waterville, OH	NO3	-30	100	-22	52	7	74	17	16	0.08	c-S	0.02	0.05
Raisan à Monroe, MI	NO3	-41	147	-19	35	1	53	18	14	0.32	c-S	0.19	0.03
Sandusky nr Fremont, OH	NO3	-32	290	-15	81	19	96	21	19	0.03	c-S	0.01	0.05
Scioto à Chilicothe	PO4	-28	56	-19	25	8	44	13	12	-0.02	d-S	0.01	0.04
Great Miami below Miamisburg	PO4	-30	31	-21	14	-4	34	18	14	0.02	d-S	0.02	0.02
Maumee à Waterville, OH	PO4	-31	384	-8	90	19	98	22	16	0.17	c-C	0.01	0.15
Raisan à Monroe, MI	PO4	-41	319	-22	87	24	109	30	14	0.51	s-C	0.10	0.20
Sandusky nr Fremont, OH	PO4	-29	472	-10	249	88	239	31	19	0.24	c-C	0.10	0.22
Muskingum à McConnelsville, OH	PO4	-42	238	-24	122	57	146	54	9	-0.16	d-D	0.07	0.21
Grand à Painesville, OH	PO4	-44	320	-25	155	30	179	76	17	0.01	d-S	0.01	0.19
Scioto à Chilicothe	Ptot	-22	27	-14	13	0	27	17	12	0.24	d-C	0.21	0.02
Muskingum à McConnelsville, OH	Ptot	-29	40	-19	19	-7	38	20	9	0.53	s-C	0.41	0.02
Great Miami below Miamisburg	Ptot	-33	68	-19	23	-9	42	24	14	0.37	d-C	0.30	0.02
Raisan à Monroe, MI	Ptot	-33	79	-17	19	0	36	30	14	0.67	d-C	0.39	0.05
Maumee à Waterville, OH	Ptot	-42	61	-17	19	1	37	31	16	0.49	s-C	0.56	0.02
Sandusky nr Fremont, OH	Ptot	-33	88	-15	49	11	64	33	19	0.52	c-C	0.40	0.06
Grand à Painesville, OH	Ptot	-42	50	-29	36	4	65	36	17	0.50	d-C	0.36	0.05
Muskingum à McConnelsville, OH	TKN	-19	18	-13	9	-2	22	17	9	0.38	s-C	0.25	0.02
Scioto à Chilicothe	TKN	-20	31	-11	13	0	24	18	12	0.31	s-C	0.31	0.02
Raisan à Monroe, MI	TKN	-34	70	-21	20	3	41	22	14	0.33	d-C	0.26	0.02
Great Miami below Miamisburg	TKN	-30	51	-16	25	-2	41	22	14	0.42	d-C	0.39	0.02
Cuyahoga à Independence, OH	TKN	-25	41	-19	24	-5	43	22	12	0.23	c-C	0.09	0.04
Maumee à Waterville, OH	TKN	-34	31	-17	16	-2	33	26	16	0.31	s-C	0.39	0.01
Sandusky nr Fremont, OH	TKN	-29	46	-15	25	3	40	29	19	0.36	c-C	0.42	0.03

Sels dissous totaux

Site	Min	Max	e10	e90	e50	Imprécision	M _{2%}	W _{2%}	b _{50sup}	Typologie	r ² _{sup}	σ ² _{sup}
Ocmulgee à Ocmulgee, GA	-13	11	-7	4	1	11	3	3	-0.69	d-D	0.28	0.006
Colorado à Lee Ferry, AZ	-15	8	-11	5	2	17	4	4	-0.07	d-D	0.02	0.001
Missouri à Garrison, ND	-12	11	-9	9	4	18	4	3	0.03	s-S	0.01	0.002
Columbia nr Quincy, OR	-6	9	-5	6	-1	11	4	4	-0.21	s-D	0.10	0.003
Pecos à Pecos, TX	-8	47	-1	13	5	14	5	10	-0.41	s-D	0.09	0.011
Missouri à Nebraska City, NE	-9	10	-6	6	1	12	5	7	-0.24	d-D	0.24	0.003
Gunnison nr Gd Junction, CO	-10	10	-7	8	0	14	6	10	-0.52	s-D	0.62	0.008
Colorado nr Cisco, UT	-12	14	-9	10	3	20	6	12	-0.53	d-D	0.83	0.004
Snake à Snake, ID	-5	5	-2	2	-1	4	6	7	-0.14	d-D	0.20	0.003
Oise à Mery, France	-11	9	-8	7	4	15	7	7	-0.19	s-D	0.31	0.002
Green à Green, UT	-10	21	-7	15	2	23	7	11	-0.40	d-D	0.56	0.008
Marne à Neuilly, France	-4	5	-2	3	1	5	7	8	-0.05	d-D	0.12	0.001
Delaware à Trenton, NJ	-10	9	-5	5	0	9	7	11	-0.30	d-D	0.54	0.003
Clackamas à Estacada, OR	-6	8	-4	3	-1	6	8	10	-0.18	d-D	0.35	0.002
N Santiam à Mehama, OR	-10	8	-6	4	-1	10	8	9	-0.20	d-D	0.44	0.003
Peace à Zolfo Springs, FL	-9	11	-7	7	-1	14	9	14	-0.35	d-D	0.71	0.004
Arkansas nr Avondale, CO	-17	12	-6	7	-1	13	9	11	-0.26	d-D	0.43	0.005
Arkansas à Granite, CO	-9	18	-8	7	2	15	9	12	-0.21	d-D	0.48	0.004
Dolores nr Cisco, UT	-29	22	-20	15	7	34	9	22	-0.64	d-D	0.79	0.026
Sun nr Vaughn, MT	-8	14	-5	7	-2	12	10	15	-0.30	d-D	0.61	0.005
Duchesne à Duchesne, UT	-15	22	-6	14	-1	21	10	18	-0.41	d-D	0.57	0.012
San Joaquin à San Joaquin, CA	-13	25	-8	4	-4	12	10	20	-0.52	d-D	0.65	0.023
Arkansas à Ralston, OK	-13	28	-8	17	0	25	10	24	-0.41	c-D	0.50	0.021
NF Ninnescah, KS	-6	8	-3	4	0	8	10	21	-0.34	c-D	0.67	0.003
San Juan nr Bluff, UT	-17	24	-14	7	-2	22	11	8	-0.24	d-D	0.13	0.012
Brandywine à Chadds Ford, PA	-22	27	-14	14	1	28	11	15	-0.19	d-D	0.17	0.006
Seine à Choisy, France	-5	5	-4	3	2	7	11	16	-0.21	c-D	0.24	0.001
Potomac nr. Wash, DC, MA	-12	21	-8	14	2	22	11	16	-0.21	d-D	0.39	0.007
North Canadian à Britton, OK	-16	93	-7	62	5	69	12	18	0.03	c-D	0.02	0.028
North Canadian nr Yukon, OK	-24	58	-10	28	3	38	13	19	-0.10	s-D	0.04	0.024
Jackson à Falling Spring, VA	-20	15	-12	10	-2	22	14	18	-0.16	d-D	0.09	0.001
S F Shenandoah à Front Royal, VA	-21	13	-8	6	0	15	14	17	-0.17	d-D	0.24	0.007
Virgin à Littlefield, AZ	-18	16	-7	5	-4	13	14	20	-0.39	d-D	0.73	0.006
Arkansas à Las Animas, CO	-23	32	-15	26	-2	42	16	25	-0.33	d-D	0.69	0.009
Wichita nr Charlie, TX	-22	25	-13	16	3	29	16	21	-0.31	d-D	0.39	0.020
Jacksongath	-10	10	-8	6	-1	13	17	18	-0.04	d-S	0.36	0.005
North wichita à Truscott, TX	-16	24	-9	8	-1	17	17	48	-0.48	d-D	0.62	0.019
North wichita à paducah, TX	-39	49	-16	10	-1	27	18	48	-0.45	d-D	0.51	0.014
Wichita à Wichita Falls, TX	-28	41	-12	25	5	37	18	28	-0.37	d-D	0.41	0.024
Rappahannock à Remington, VA	-21	21	-11	13	1	24	18	20	-0.04	d-D	0.02	0.006
Canadian à amarillo, TX	-27	34	-17	15	-2	31	19	35	-0.41	c-D	0.43	0.042
Medina à San Antonio, TX	-14	16	-4	9	2	13	19	32	-0.24	d-D	0.70	0.003
Bird C nr Catoosa, OK	-14	17	-9	10	2	19	19	24	-0.12	d-D	0.28	0.007
Sheyenne à Lisbon, ND	-19	20	-16	10	-4	26	22	27	-0.12	d-D	0.34	0.005
Meherrin à Emporia, VA	-45	123	-27	65	-8	92	23	22	-0.15	s-S	0.09	0.031
Knife à Hazen, ND	-14	49	-4	21	8	25	24	48	-0.25	d-D	0.54	0.011
Redwood nr Burkburnett, TX	-40	30	-17	15	0	32	27	37	-0.30	d-D	0.42	0.021

Annexe 5: Publications

Optimal methods for annual riverine flux reporting from infrequent sampling (soumis à *Journal of Hydrology*)

Sébastien RAYMOND^a, Florentina MOATAR^a, Michel MEYBECK^b, Vincent BUSTILLO^a

^a Institut des Sciences de la Terre d'Orléans, (UMR6113), Parc de Grandmont, 37200 Tours, France

^b Sisyphe, Université Pierre et Marie Curie, 4 Place Jussieu, Paris, France

Résumé

En l'absence de concentrations à haute résolution temporelle pour la plupart des constituants chimiques dissous et particulaires, des mesures discrètes issues des réseaux de surveillance nationaux sont utilisées. Cependant dans ce travail, la distribution des incertitudes (biais et imprécisions) interannuelles/interstations est explorée pour huit méthodes de calculs des flux annuels (six méthodes de régression et deux méthodes des moyennes) sur la base d'un grand nombre de données journalières (120 stations) pour les matières en suspension (MES), les sels dissous totaux (SDT), les nutriments dissous (Ammonium, nitrate et orthophosphate) et totaux (Phosphore et azote). Les erreurs sur les flux annuels sont déterminées à partir de la simulation de suivis discrets pour différents intervalles d'échantillonnage par la technique de Monte-Carlo. Les biais et les imprécisions sur l'estimation des flux annuels sont comparés pour un intervalle mensuel et pour quatre méthodes de Rating Curve, deux méthodes de séparation d'hydrogramme et deux méthodes de concentrations moyennes pondérées par les débits. Leurs performances sont discutées en fonction de deux descripteurs de variabilité : la variabilité du flux d'eau - le % du flux d'eau s'écoulant en 2% du temps ($W_{2\%}$) - et la variabilité des concentrations – exposant de la régression tronquée sur les logarithme des concentrations et des débits pour les valeurs supérieurs au débit médian (b_{50sup}).

La première interprétation de cette grande quantité de résultats est faite d'une manière classique par type de constituants. Puis une seconde approche est proposée en reportant les incertitudes en fonction du $W_{2\%}$ (quatre classes) et b_{50sup} (cinq classes). Lorsque l'on reporte les performances de chaque méthode pour chaque classe $W_{2\%}$ - b_{50sup} , les méthodes des moyennes et de régression donnent des résultats différents. Lorsque la variabilité définie par ces deux descripteurs augmente, les performances des méthodes des moyennes sont dégradées contrairement aux autres méthodes testées. Pour des très fortes variabilités ($W_{2\%}>25$ et $b_{50sup}>1.4$), seule la méthode de séparation d'hydrogramme modifiée est recommandée à l'intervalle mensuel. Pour avoir des résultats similaires avec les autres méthodes, l'intervalle d'échantillonnage doit être réduit de 30 à 3 jours. Ceci conduit à une matrice finale combinant les méthodes de calculs, la variabilité hydrologique, la variabilité des concentrations et l'intervalle d'échantillonnage pour un niveau de performance donné.

ABSTRACT

Most dissolved and particulate chemical constituents are analysed in rivers through discrete water quality surveys on which estimates of riverine fluxes are based, generally with unknown biases and imprecisions. Annual flux errors can be determined from the simulation of discrete surveys by Monte Carlo sorting, for different sampling frequencies, from existing continuous –i.e. daily- surveys. The interannual and interstations distribution of errors are here analysed for eight calculation methods, four rating curve methods, two hydrograph separation methods and two discharge weighted mean concentration methods.

Various types of constituents, suspended particulates, dissolved solids, dissolved and total nutrients are considered on a rare data set (1200 years and 120 stations) of daily surveys. The analysis of methods performance is first presented classically for each river material at the simulated monthly frequency. A second analysis relates these performances to two key indicators of variability, for river flow –i.e. the river flow duration in 2% of time ($W_{2\%}$)- and for the concentration variability with river flow –i.e. the truncated exponent (b_{50sup}) defining the log C vs log Q relations for river flows greater than median value. Averaging and regression methods provide dissimilar results. As the variability, approached by $W_{2\%}$ and/or b_{50sup} , increases the performance of the discharge weighted method is degrading while that of the other ones tested is improving. For the very high variability, i.e. $W_{2\%} > 25\%$ and $b_{50sup} > 1.4$, that is observed for SPM at some stations, only the modified hydrograph separation method can be recommended at the monthly frequency. The third analysis concerns the influence of simulated sampling frequencies, from 3 to 30 days. It shows that the performance gain with frequency is not always linear and depends on methods used. This leads to a final reporting matrix combining recommended calculation methods with hydrological variability, concentrations patterns that could be used for any type of river material that the performance improvement with frequency depends on methods and is not always linear

Key words: river fluxes, uncertainties, suspended particulate matter, total dissolved solids, nutrients.

Optimal methods for annual riverine flux reporting from infrequent sampling

1. Introduction

Accurate estimation of suspended particulate matter, nutrients and contaminants load in rivers and adequate understanding of its transport are needed for studies of river morphology, reservoir sedimentation, soil and water conservation planning, water quality modelling and riverine export (Sivakumar & Wallender, 2004).

The calculation of annual fluxes requires continuous data on both discharge and concentrations. Typically, continuous discharge data can be calculated from in situ stage recorder and a site specific stage-discharge relationship, but the concentrations result generally from individual samples collected at fixed time intervals. As a consequence, in many countries, fluxes are evaluated from continuous discharge data and infrequent water-quality regulatory surveys, generally monthly or bi-monthly and

several standard methods for flux calculation that combine these two types of information are used. These standard methods are generally classified into two groups: (i) interpolation, also called averaging and ratio estimators, (ii) and extrapolation, also called regression methods (Philipps *et al.*, 1999; Quilbé *et al.*, 2006; Mailhot *et al.*, 2008). More sophisticated approaches have also been implemented or are under development as neural networks models (Kisi, 2005), non-linear deterministic approach (Sivakumar & Wallender, 2004) or the framework proposed recently by Mailhot *et al.* (2008) to estimate annual sediment loads using statistical distributions of sediment concentration and covariates of Concentration-Discharge relationship. However, standard methods are still used and many authors found estimations biased or imprecise when infrequent data were used. The magnitude of errors depends on the type of material (Littlewood, 1998), frequency (Horowitz, 2003; Coynel *et al.*, 2004), basin scale (Philipps *et al.*, 1999), baseflow index and/or population density and number of data (Johnes, 2007).

In their pioneer work on flux uncertainty intercomparaison, Phillips *et al.* (1999) compared 22 calculation methods of fluxes but their study examined only three stations and one material, in this case (suspended particulate matter).

In this study, the performance of eight standard methods based on averaging, regression, hydrograph separation, are evaluated on a large data base (120 stations and 7 water quality variables) and linked to two indicators which characterize the variability of flow and material fluxes namely the river flow duration in 2% of time ($W_{2\%}$, Moatar *et al.*, 2010) and the truncated b exponent $-b_{50sup}$ defining the log C vs log Q relationship for discharge greater than the median value (Meybeck & Moatar, 2010 submitted). The general objective is to propose a framework to choose the most appropriate method on the basis of these indicators, which can be determined from discrete water quality surveys over a long period, e.g. minimum 7 years for monthly surveys.

In order to harmonize the methodological framework, eight calculation methods and monthly frequency are considered in this study. The final objective is to identify the performance of each method for each type of variability of river flows and concentrations. That should eventually lead to an optimization of surveys frequency for a given flux performance and/or to the selection of the optimal flux calculation method. This study aims to: i) determine biases and imprecision of eight flux calculation methods for each dataset from simulated discrete surveys, using monthly frequency in a first stage, then leading to a discussion on the influence of the sampling frequency; ii) analyse these uncertainties with regards to station characteristics: basin area, material flux and flow duration indicators and truncated b_{50sup} exponent of the C vs Q relationship; iii) select optimal methods and/or surveys frequencies on the basis of $W_{2\%}$ and b_{50sup} indicators of rivers flow and concentrations variabilities.

2. Dataset and Methodology

Biases and imprecisions on fluxes are determined for each calculation method at all stations, from the simulation of discrete surveys at various frequencies (3 to 30 days) on which the flux calculation methods are applied according to the Walling (1974) procedure, further developed by Phillips *et al.* (1999). Moatar et Meybeck (2007) Moatar *et al.* (2006). The distribution of errors is then analysed for

each methods on the basis of truncated exponent (b_{50sup}) and the river flow duration in 2% of time ($W_{2\%}$).

Database.

A large database of daily suspended particulate matter (SPM), total dissolved solids (SDT), total and dissolved nutrients concentration and discharge data is assembled from USA (90% USGS and Lake Erie tributaries survey of the dataset) and European Union (10%). This paper includes rivers with highly contrasted hydrological, lithological, geochemical features and over a wide range of basin size (Meybeck et Moatar, submitted). A particular attention was paid to the river flow duration in 2% of time ($W_{2\%}$), *i.e.* the percentage of the total volume of water discharged in 2% of time when ranking daily river flows from the highest to the lowest (Meybeck *et al.*, 2003; Moatar *et al.*, 2010). Dissolved nutrients include nitrate, ammonia and dissolved phosphorus while total nutrients involve total phosphorus (P_{tot}) and total Kjeldahl nitrogen (TKN). These water quality variables present different C-Q relationships: i) Diluted ($b_{50sup} < -0.2$) for most SDT, some phosphate and ammonia downstream of urban sewage inputs, ii) Stable behaviour ($-0.2 < b_{50sup} < 0.2$): for some SDT in karstic regions and nitrate which presented seasonal variations, iii) Poorly concentrated ($0.2 < b_{50sup} < 0.8$) for total nutrients and SPM in low relief river basins, iv) Concentrated ($b_{50sup} > 0.8$) for SPM in erosive basins. A complete discussion of C-Q relationships and a comprehensive presentation of data base can be found in the companion paper (Meybeck and Moatar, submitted).

In order to compare method performance over a period of large hydrological variability, an identical 10-years survey was targeted. However, in order to adequately cover the wide range of hydrological variability, as defined by the water flux duration indicator, a few stations with only 8 to 9 of records were also considered. Also stations with 20 years of records and more were split into separated sets of 10 years. As such, the database has 21 stations with 8-9 years of records, 41 stations with 10 years and 23 stations split into 2 to 4 sets of 10 years (*e.g.* the 42 years of SPM record of Mississippi at Saint Louis were split into 4 data sets). The total numbers of 8 to 10 years of daily data constitute 120 sets representing 1200 stations-years (table 1).

Table 1. Number of stations for each river material type and by range of river flow duration in 2% of time ($W_{2\%}$)

Database: n=120	SDT Generally $b_{50sup} < -0.2$	Dissolved nutrients Generally $-0.2 < b_{50sup} < 0.2$	Total nutrients Generally $0.2 < b_{50sup} < 0.8$	SPM Generally $b_{50sup} > 0.8$	Total stations
$W_{2\%} < 10$	8	7	2	19	36
$10 < W_{2\%} < 15$	6	8	6	18	38
$15 < W_{2\%} < 25$	8	5	5	15	33
$W_{2\%} > 25$	3	0	0	10	13
Σ	25	20	13	62	120

The characteristic of the stations are fully described in appendix 1. For SPM the database covers a large range of basin area (from 700 to 1 800 000 km²) and specific fluxes -from 1.9 T. km⁻².y⁻¹. for Arkansas at Kinsley (U.S) to 3700 T.km⁻².y⁻¹ for river Eel at Scotia (U.S). The nutrients database is more restricted for basin area : 1700 to 31 000 km², but the variability of the specific fluxes is substantial, as for total phosphorus : from 60 kg P. km⁻².y⁻¹ for Grand at Painesville (U.S) to 610 kg P. km⁻².y⁻¹ for Sandusky at Fremont (U.S) ; or for ammonia fluxes: from 20 kg N.km⁻².y⁻¹ for river Seine at Choisy (France) to 120 kg N. km⁻².y⁻¹ for river Marne at Neuilly (France).

Flux calculation methods.

Six regression methods (IRC, IRC*, SRC₅₀, SRC₅₀*, HS and HSM), and two averaging methods (DWC and DWC*) for river load estimation were investigated in this study.

Integral regression method (IRC) involves a linear relationship between concentration and discharge values. The linear regression between the logarithms of concentration C and discharge Q is the most common model (Walling, 1974):

$$C = aQ^b \Leftrightarrow \log C = \log a + b.\log Q \quad (1)$$

where C is the estimated instantaneous value of concentration, Q is the mean daily discharge associated with C , a and b are the regression parameter (to be estimated). This approach, called the rating curve method, enables the estimation of concentrations over time period for which only discharge measurements are available, generally at a daily time step.

Integral rating curve method with correction factor (IRC*) aims to correct the inherent underestimation bias that may occur in load estimates derived from the use of the log-transformed data in IRC. The method IRC* applies the correction factor ($CF1$) proposed by Ferguson (1986) to the load estimate derived by IRC:

$$CF1 = \exp(2.651s^2)aQ^b \quad (2)$$

where s is the standard error of the estimate of the rating curve in log₁₀ units.

The segmented Rating Curves methods SRC₅₀ and SRC₅₀* follow the same rules than IRC and IRC*, respectively. Two linear relationships are used, one for the lowest half of median discharge ($Q < Q_{50}$) the other for the highest half ($Q > Q_{50}$).

The hydrograph separation method HS and the hydrograph separation modified method HSM are regression based methods, but the concentrations are estimated by a multiple linear regression using

proportion of surface runoff ($\frac{Q_r}{Q_i}$) and baseflow ($\frac{Q_b}{Q_i}$) as covariates. The surface runoff (Q_r) and

baseflow (Q_b) are established from the hydrograph separation procedure implemented by Eckhardt (2005) and based on the baseflow Index (BFI). This leads thus to an estimation of the instantaneous concentration:

$$C = a \frac{Q_b}{Q} + b \frac{Q_r}{Q} \quad (3)$$

where a and b are the parameter to calibrate, corresponding to the concentrations within baseflow and surface runoff, respectively.

The hydrograph separation modified method (HSM) is a new method following the same rules than HS and consisting in adding a quadratic module associated with the surface runoff ($\frac{Q_r^2}{Q}$), in order to take into account the variations of concentrations within the surface runoff component.

$$C = l \frac{Q_b}{Q} + m \frac{Q_r}{Q} + n \frac{Q_r^2}{Q} \quad (4)$$

where l, m and n are the parameter to calibrate. It must be noted that the number of C-Q couples considered in the simulated discrete surveys is variable. When considering the monthly frequency, the C vs Q relationships are determined from a set of 120 C - Q data couples for integral rating curve (IRC) and hydrograph separation methods (HS, HSM), corresponding to 12 samples per year over 10 years. For the segmented rating curve methods (SRC₅₀), the C vs Q relationships are applied on about 60 data couples, corresponding to data located above and below the median discharge.

The six regression methods provide estimates of daily concentrations which are combined with known daily flows Q_i to calculate daily fluxes that are summed up, providing thus annual fluxes.

The **Discharge Weighted Concentration** method (DWC) is an averaging procedure for river load estimation defined as the product of discharge-weighted mean concentration (C^*) and mean annual discharge ($\bar{Q}$)

$$Annual\ load = K \frac{\sum_{i=1}^n C_i Q_i}{\sum_{i=1}^n Q_i} \times \bar{Q} = K \times C^* \times \bar{Q} \quad (5)$$

where K (=31.56) is a conversion factor to obtain annual flux into T.yr⁻¹, $\bar{Q}$ is the annual mean discharge (m³/s), C_i is the measured instantaneous value of concentration (mg/L), Q_i is the mean daily discharge associated with C_i and n is the number of C - Q data couples per year, i.e. 12 per year for a monthly sampling frequency.

The corrected Discharge Weighted Concentration method DWC* involves the Beale Ratio Estimator (CF2) to refine the load estimate from DWC. Following Littlewood (1995), the Beales Ratio Estimator is given by:

$$CF2 = \left[1 + \frac{1}{n} \left(\frac{Slq}{lq} \right) \right] \left/ \left[1 + \frac{1}{n} \left(\frac{Sq^2}{q^2} \right) \right] \right. \quad (6)$$

$$\text{with : } S_{lq} = \left(\frac{1}{n-1} \right) \left[\sum_{i=1}^n (Q_i^2 C_i) - n \bar{q} \bar{l} \right] \quad (7)$$

$$S_q^2 = \left(\frac{1}{n-1} \right) \left[\sum_{i=1}^n (Q_i^2) - n \bar{q}^2 \right] \quad (8)$$

where $\bar{l}$ is the mean load for occasions on which sample concentrations were obtained and $\bar{q}$ is the mean flow associated with the sample concentration (Phillips *et al.*, 1999).

Flux errors analysis.

To compare the performances of eight calculations methods, two types of analyses were elaborated. The classical analysis assumes that the type of river material is the main determinant of flux variability and that the methods should therefore be compared and gathered on this base. An innovative analysis is also proposed in this study: the most adequate flux calculation methods are selected depending on their C-Q behaviour ($b_{50\text{sup}}$) and on the hydrological variability *e.g.* diluted nutrients and diluted SDT in a river of similar flow variability could be treated with the same method. This cluster of different types of river material according to their C-Q patterns and hydrological variability has been demonstrated as very powerful for flux variability analysis (Meybeck et Moatar, submitted).

First of all, each set of daily concentrations and discharges is used to calculate the reference characteristics at the station and for a given riverine material: the annual fluxes (F_{ref}), the duration of river flux material and river flow for 2% of time ($M_{2\%}$ and $W_{2\%}$); the discharge-weighted mean concentration (C^*), and the truncated $b_{50\text{sup}}$ exponent determined on half of the C-Q couples for the upper half of flows.

Flux errors are then determined for each type of river material as follows:

- For each survey of 10+/-2 years, discrete sampling at the monthly frequency (30 +/-3days, Moatar et al. 2006) were simulated by Monte Carlo sorting, with 50 replicates. It was shown by Moatar et Meybeck (2007) that more replication did not significantly modify the error distribution.
- For each simulated subset, the annual fluxes were calculated with the eight methods.
- For regression methods, the resulting 50 sorted interannual rating curves were used for each year to reconstruct the daily concentrations on the basis of daily flows. Finally, by summing up daily fluxes, the annual fluxes were reconstructed for a given river material, and subsequently compared to the reference flux.

The flux errors distribution was established for the 50 runs for each sorted C-Q data set at stations and for each of the eight calculation methods:

$$\text{relative errors}(\%) = \left(\frac{\text{estimated flux} - F_{ref}}{F_{ref}} \right) \times 100 \quad (9)$$

then the median errors (i.e. flux bias) and the difference between the 90th and 10th percentiles of errors (e90-e10) defining conventionally the flux imprecisions, are determined for each year. This procedure is repeated for each station using the 8 selected methods.

In the classical analysis of the calculation methods performance, three types of indicators characterizing uncertainties were determined: bias, imprecision and root mean square error (RMSE) which combine the biases and the imprecisions ($\sqrt{e_{50}^2 + (e_{90} - e_{10})^2}$). Then for each method, station and water quality parameter, the annual and interannual biases were calculated together with annual and interannual imprecision: the annual bias is defined here as the median of errors of the 50 replicates for each individual year while the interannual bias is defined as the median of errors with respect to the 500 replicates (50 runs x 10 years). Similarly the annual and interannual imprecisions are defined as the difference between the 90th and 10th percentiles of annual (50 errors set) and interannual errors (500 errors set).

The performances of the methods were considered in a cascading way, first for each individual station, then between stations. Uncertainties of all stations, are then combined to determine for each methods for a given river material:

- interstation bias is here defined as the median of the interannual biases of each station;
- interstation imprecision is here defined as the difference between the 90th and 10th percentiles of interannual imprecision of each station.

Finally the eight selected methods were compared on the basis of these interstation biases and imprecisions.

For the performance analysis per C-Q types and river flow duration, the procedure is the following: The treatment of biases and imprecisions at stations remained unchanged but the aggregation of stations was not made on the basis of river material as nitrate or SPM, but on the basis of their river flow duration in 2% of time ($W_{2\%}$) and of the C-Q relationships at the upper half of river flows, as defined by the truncated b_{50sup} exponent. Four classes of $W_{2\%}$ (<10%, 10-15%, 15-25% and >25%) and five classes of b_{50sup} (<-0.2, -0.2 to 0.2, 0.2 to 0.8, 0.8 to 1.4 and >1.4) are considered, defining 20 ($W_{2\%} \times b_{50sup}$) potential types. This new procedure consists in ascribing classes of flow variability and concentration/flow behaviour to each type of river material at a given station on the basis of b_{50sup} and $W_{2\%}$.

The segmentation at median flow (Q_{50}) enables to identify nine C-Q patterns according the behaviour of the two regression above and below the median flow (Meybeck & Moatar, 2010) : “s-S” type for stable concentrations throughout the whole flow range; “d-S” type for dilution first then stabilization; “c-S” type for concentration first then stabilization; “s-C” Type for stable concentration first then increase with flow; “ d-C” type or “U” type for dilution first then concentration; “c-C” type for concentration throughout the flow range; “s-D” type for stable concentration first then dilution; “d-D” type for dilution throughout the whole flow range; “c-D” type or chevron pattern for concentration first then dilution. Despite the large database used the 20 potential types have not been fully documented. To facilitate the reporting of results and the interpretation some adjacent types have been aggregated in the final discussion.

3. Analysis of the performance of flux methods by river material

General performances of flux calculation methods are presented through the classical analysis for each method then by type of river material: total dissolved solids (SDT), dissolved nutrients (ammonia,

nitrate and orthophosphate), total nutrients (P_{tot} and TKN) and suspended particulate matter (SPM) (Figure 1).

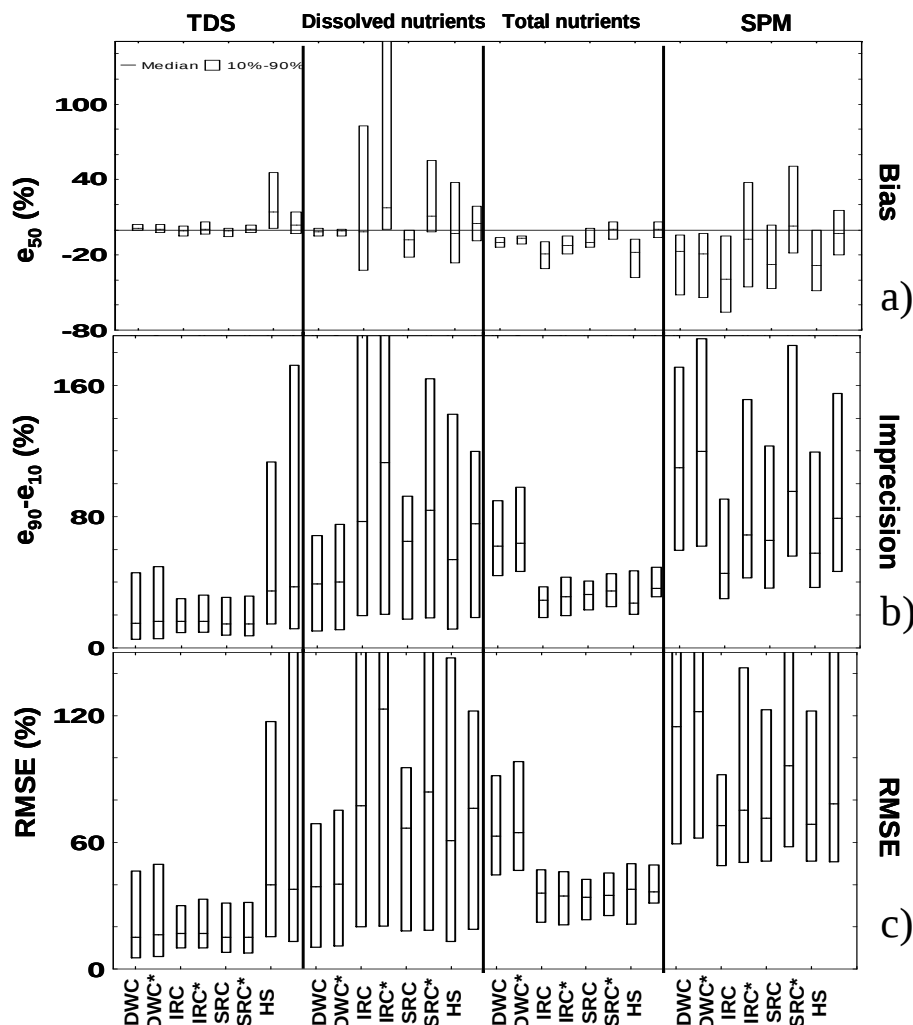


Figure 1: Compared distribution of interannual-interstation uncertainties for four river material types, at a monthly frequency generated by eight calculation methods :a) biases = e_{50} , b) imprecisions: $e_{90}-e_{10}$, c) Root mean square error (RMSE). See text for description of the methods (DWC to HSM).

3.1. Discharge weighted mean concentration methods (DWC and DWC*)

At the interstations scale, the distribution of between-method and between-river materials of interannual median errors on annual fluxes (Figure 1) is very variable.

Considering **total dissolved solids**, the biases of flux estimates are limited: -2% to +10%. The highest bias (+10%) is observed for the Redwood River (USA, California) that exhibits a strong hydrological variability with $W_2\% > 37\%$ and daily concentrations ranging between 3100 and 5800 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. The median of interannual imprecision is also limited (20%). The dispersion of the interannual imprecision varies between 5 and 50%. Considering **dissolved nutrients**, the biases are low (-6% to 1%) while the imprecisions vary from 7% for nitrate on the Seine R. at Choisy (France) to 80% for phosphate in the Sandusky R (USA, Ohio).. Considering **total nutrients**, both methods generate

slightly negative biases from -15% to -5%. For SPM, fluxes are hugely underestimated, up to -80% for the Paria R. (USA, Arizona) for which 80% of **suspended particulate matter** flux is discharged in one week ($M_{2\%}=80$). Additionally, the imprecisions are higher than for other types of river materials.

The magnitude of the imprecision increases with the variability of material fluxes, as described by flux material duration in 2% of time (Appendix 1)

The values of RMSE are similar for the DWC and DWC* methods. For the SPM and total nutrients fluxes, the RMSE is higher than the other methods and can reach a median value of 120%. It appears that DWC and DWC* are the most performant methods with this criteria for the estimation of total nutrients fluxes.

3.2. Integral rating curves methods using all C-Q data (IRC and IRC*)

In light of Figure 1, these methods are slightly more performant than averaging methods for SDT, total nutrients and SPM, on the basis of RMSE which combine bias and imprecision, but generate high biases and imprecisions for dissolved nutrients, probably due to a complex non-linear relationship which is observed.

For total dissolved solids, the biases of estimation fluxes are very limited and the Ferguson correction (IRC*) does not seem to improve the performance compared to the integral rating curve (IRC). Most of C-Q regressions are robust, with $r^2 > 0.5$, allowing thus reliable fluxes estimates even when both discharge and concentrations are variable, as for the Dolores R ($b_{50sup} = -0.64$; $W_{2\%} = 12$). In turn, the fluxes of **dissolved nutrients** tend to be highly biased, from -32% to 81%, when using single rating curves. The C-Q relations are often not linear with marked inflexions, “U” or chevron patterns (see detailed patterns in Meybeck and Moatar, submitted). For instance, in the Grand R. (USA, Ohio), the phosphates display a diluted-stable C vs. Q pattern that explains a marked underestimation of fluxes. Conversely, in the Sandusky R., the phosphates exhibit a concentrated-stable pattern leading to an overestimation. For this latter subtype, the Ferguson correction (IRC*), when applied, generates even higher overestimations (up to 260%). These examples show that **both integral rating curve methods should be left out for nutrients fluxes**.

Considering **total nutrients**, annual fluxes are systematically underestimated, from -41% to -5% over the 13 stations of the dataset. This might be due to the stable –concentrated pattern and “U” pattern with respect to the discharge: the concentrations of the total nutrients generally increase with discharge at higher flows while at lower flow they are stable or even diluted. Additionally, as the magnitude of imprecisions is much lower than for averaging methods, the rating curve methods can be used.

For the estimation of **suspended particulate matter** fluxes, the uncorrected integral rating curve (IRC) generates significant biases: -65% to 1%. These are reduced when using the Ferguson correction (-20 to +18%) for linear log C-log Q relation. When this is not the case, as for the concentrated-stable pattern observed for the Paria R. with a $W_{2\%} > 25$, the adjustment to the scatter plot is inappropriately achieved and tends to largely increase the uncertainties. The Ferguson correction leads to overestimation and should therefore not be applied. The imprecisions are much greater than for total dissolved solids and for total nutrients but are of the same magnitude as for the other methods. Actually, the interannual rating curve, here simulated on 120 C-Q data set, can be very

different from individual annual rating curves which depends on the hydrological variability, climate, land use changes or river basin management of a given year. The behaviour of the logarithmic C-Q relationship may be no linear on the whole range of discharge (Asselman, 2000; Horowitz, 2008). Yet, as the annual regression cannot be based on 12 sorted C-Q couples only the interannual regressions using greater data sets are generally used. For example, the simulated annual b exponents for the Rio Grande R. vary from 0.39 to 1.64, while the interannual b exponent was estimated to 0.64.

The performances of the integral rating curve methods are here in good agreement with literature. Good linear regressions are found for suspended particulate matter, sometimes for total nutrients, but rarely for nitrates (Robertson & Roerisch, 1999; Vieux & Moreda, 2003). They often depend on soil cover (Naden & Cooper, 1999). When the sources of nutrients are multiple, mixing e.g. urban point sources and diffuse sources from soil leaching (Mukhopadhyay, 2000), “U” patterns of C-Q relation can be observed and segmented linear regressions should be preferred (Meybeck & Moatar, submitted). The underestimation of SPM flux by means of regression method was mentioned by Walling and Webb (1981, 1988). Since the performance of these methods also depends on the frequency, the comparison with previous studies should take this into account (e.g. Dolan *et al.*, 1981; Preston *et al.*, 1989). Quilbé *et al.* (2006) stated that regressions should be established on the widest possible range of discharges; if the regressions mostly use the lower discharges, they cannot be used.

3.3. Segmented rating curves methods (SRC₅₀ and SRC₅₀*)

First, it should be kept in mind that the regression are always interannual even if flux calculate are based on annual time step.

The position of the segmentation has been tested at 30, 50 and 70% percentile of daily discharges. The performances of the related segmented rating curves (SRC30 to SRC70) are then compared with the RMSE for 6 types of C-Q relationships (figure 2).

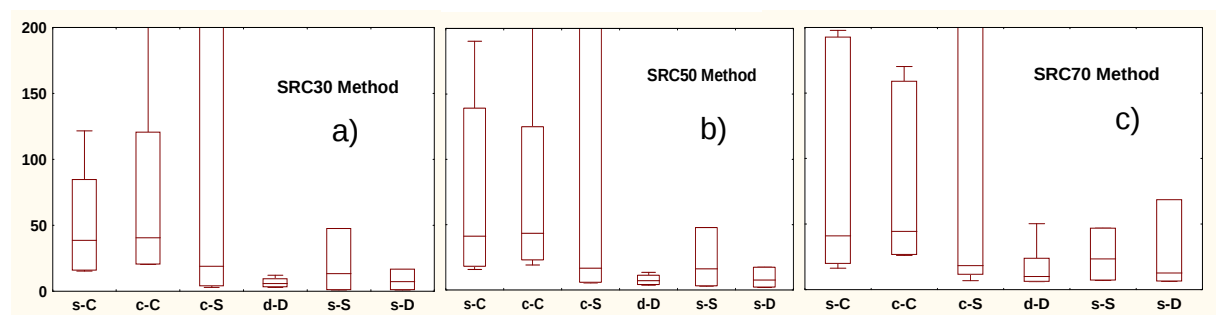


Figure 2. Interstation distribution of Root Mean Square Errors (in %) for interannual mean fluxes calculated from monthly sampling according to three positions of segmentations rating curves at 30, 50% and 70% (SRC30, 50 and 70). records are splitted per types of concentrations vs. discharge relationships (s-C to s-D).

The maximum gains in truncation are expected for the “U” and chevron patterns of C-Q relationships, i.e. d-C and c-D. The preliminary test show that SRC₅₀ performances could be much better, based on the RMSE. As the integral b and truncated b_{50} or b_{70} can be of opposite sign major errors can be found

when using integral rating curves. In these cases the truncation or the use of a polynomial C-Q relation are highly recommended .

Ideally the position of the optimal truncation should be determined for each C – Q relationship. In the simulated surveys (figure 2) the truncation at 50% often provides better performance than the truncation at 70%, that considers the C-Q couples for $Q > Q_{70}$ as for the s-D type.

For the **total dissolved solids** annual fluxes, the truncation does not improve the performance of the IRC method (Figure 1) and is therefore not necessary.

For **dissolved nutrients** fluxes, the truncation leads to a marked decrease of biases (from 10% to more than 100%) and imprecisions. However, when compared to methods based on average concentrations (IRC and IRC*) the segmented approach does not perform better.

The biases of **total nutrients** fluxes estimation are lower than those of the integral rating curve methods. The SRC₅₀* method, *i.e.* segmented rating curve with Ferguson correction, exhibit the lowest biases. The magnitude of imprecision is of the same order than those using the integral rating curve. In light of biases, imprecisions and root mean squared error (RMSE), SRC₅₀ performs better than IRC and much better than averaging methods.

Considering the annual fluxes of **suspended particulate matter**, the segmentation does not reduce much the biases. This can only be achieved by applying the Ferguson correction: gathering the 62 stations, SRC₅₀* generates the lowest biases among all the rating curve methods. In turn, the imprecisions are higher than those of the integral regression.

The Bias and Imprecisions are very dependant on the concentration vs. discharge typology.

Maximum errors are noted for s-C, c-C, c-S types, while minimum errors are noted for d-D, s-S and s-D types. For the segmented rating curve (SRC₅₀), bias and imprecisions differences are much higher between C-Q patterns than between segmentations. SRC₅₀ can provide acceptable estimates of extreme fluxes excepted for the concentrated-stable type (c-S) which can be very imprecise at some stations. The main advantage of SRC₅₀ is to limit biases for all concentrated types. Imprecisions are similar to those of IRC excepted for the s-D where they are much reduced.

3.4. Methods based on hydrograph separation (HS and HSM)

In the first method (HS), the river surface runoff is considered to have a constant concentration which is mixed with the baseflow, also with constant concentration. In the modified method (HSM), the concentration within the surface runoff is linearly related to the discharge of the surface runoff.

For **total dissolved solids**, HS and HSM are **definitively not adapted to the total dissolved solids** that originate essentially from the baseflow, since they generate maximum biases and imprecision compared to previous methods.

As **nutrients** are often originating from surface sources, one would expect that hydrograph separation would be well adapted to assess their fluxes. This is not the case both biases and imprecision are much larger than for averaging methods, but remain lower than for integral rating curve methods.

For total nutrients, the HS method generates the most negative bias whereas HSM generates the lowest biases, together with the segmented rating curve method SRC₅₀*.

For the estimation fluxes of **suspended particulate matter**, the modified hydrograph separation method (HSM) is the least biased one but its imprecision is high.

4. Control factors of the uncertainties generated by calculation methods

The performance of the calculation methods are reported in previous sections and in figure 1 for all stations. They are first related to basin size then to flux variability as expressed by the flux duration in 2% of time ($M_{2\%}$). This analysis is then improved by the combination of (i) the hydrological variability as measured here by the flow duration in 2% of time ($W_{2\%}$), and (ii) by the C-Q pattern at higher flows described by the truncated exponent b_{50sup} . It must be reminded that higher flows generate the greatest part of fluxes: from 65% to 99% of river material fluxes are generated during the highest half of river flows (Meybeck & Moatar, submitted). This final analysis is fully justified: the flux duration in 2% of time ($M_{2\%}$) of a given river material is probably the key descriptor of flux variability (Moatar *et al.*; 2006; Moatar & Meybeck, 2007, submitted) but it can only be determined on daily data set, and is therefore not available for discrete surveys. The combination of $W_{2\%}$ and of b_{50sup} that can be generated in discrete surveys is a substitute for $M_{2\%}$ (Moatar *et al.*, submitted).

4.1. Influence of basin area

The 120 stations were clustered into five main classes: <2000km² (23 stations), 2000 to 6000 km² (22 stations), 6000 to 24000 km² (35 stations), 24000 to 75000 km² (24 stations) and >75000km² (16 stations).

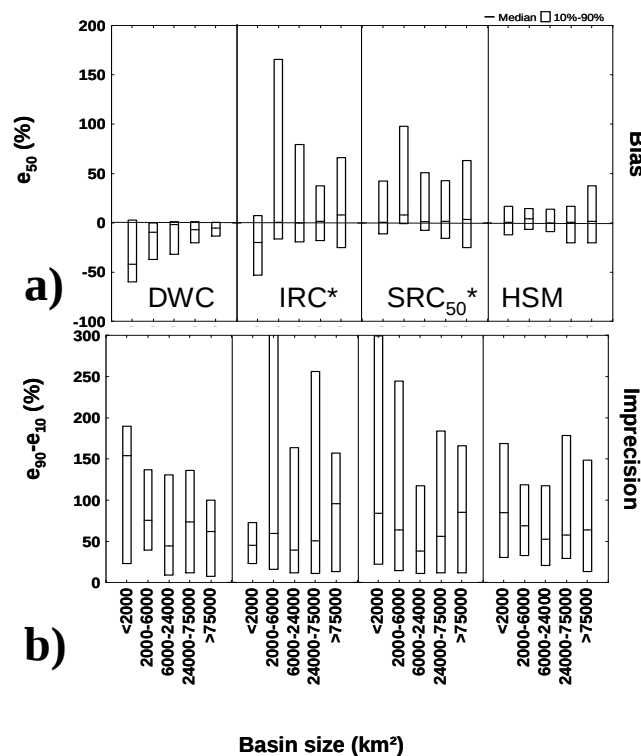


Figure 3. Distribution of interannual uncertainties vs range of basin area for discharge-weighted mean concentration method (DWC), corrected integral rating curve method(IRC*), corrected segmented rating curve method (SRC₅₀*) and hydrograph separation method (HSM) for monthly sampling interval : a) bias, b) imprecisions.

The distribution of biases and imprecisions of four selected methods (IRC*, SRC₅₀*, DWC and HSM) are represented in figure 3.

For most calculation methods the basin area does not seem to impact the distribution of the biases or imprecisions except for the weighted mean concentration method (DWC) for which both biases and imprecisions decrease with basin area. This influence is not visible for the regression methods (IRC* and SRC₅₀*) and for the hydrograph separation (HSM). The observation made by Phillips *et al.* (1999) on the deterioration of calculation performances with decreasing basin area is not fully confirmed from this analysis.

4.2. Influence of flux material variability

The flux variability as expressed by the flux duration in 2% of time ($M_{2\%}$) is actually the key factor which determines the bias and the imprecision on the estimation of fluxes (Moatar & Meybeck, 2007). An error nomograph has been developed for SPM by Moatar *et al.* (2006), and validated for other water quality variables for DWC method (Moatar *et al.*, 2010). The influence of this control factor is tested here for the four groups of calculation methods (DWC, IRC*, SRC₅₀*, HSM). Results are presented in figure 4.

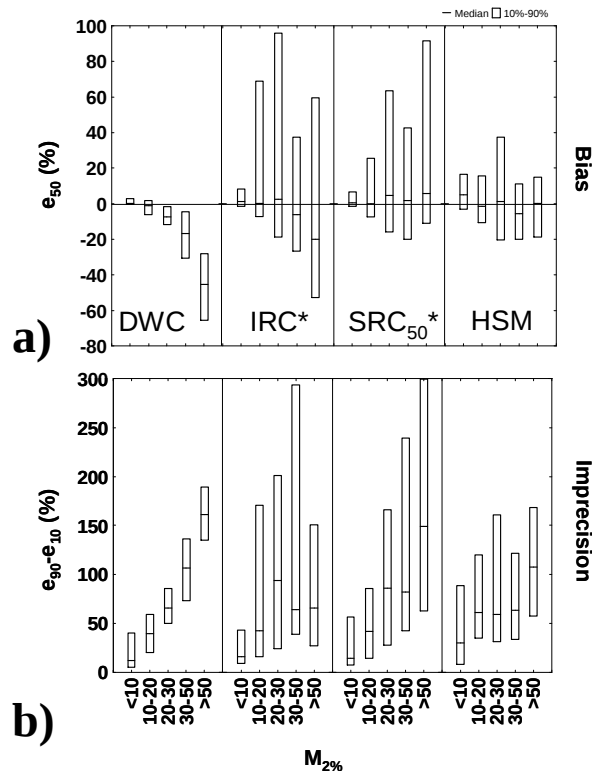


Figure 4. Distribution of interannual uncertainties by range of $M_{2\%}$ for discharge-weighted mean concentration method (DWC), corrected integral rating curve method(IRC*), corrected segmented rating curve method (SRC₅₀*) and hydrograph separation method (HSM) for monthly sampling interval : a) bias, b) imprecisions.

The biases on annual fluxes obtained with method DWC are directly linked to material flux duration indicator $M_{2\%}$ (Figure 4a). For $M_{2\%} < 10\%$, the biases are close to zero and gradually increase as the $M_{2\%}$ rises: e.g. the median of biases is -20% for $M_{2\%}$ between 30% and 50% and is -45% for

$M_{2\%} > 50\%$. A similar pattern is noted for the corrected rating curve method (IRC*), although the bias distribution is much wider. For the corrected segmented rating curve method (SRC₅₀*), the median biases remain close to zero but the inter-basin variability within each $M_{2\%}$ class is very large, from -10% to +90% for $M_{2\%} > 50$. For the modified hydrograph separation method (HSM), the biases are not much related to flux variability. For any of the methods tested, the imprecisions markedly increase with $M_{2\%}$ (Figure 4b), particularly for the discharge weighted method (DWC) and the segmented rating curve (SRC₅₀*).

As the 2% flux duration ($M_{2\%}$) is determined from the ranking of daily fluxes, **it cannot therefore be obtained directly from discrete surveys**. However, it has been demonstrated that $M_{2\%}$ can actually be estimated with a good level of confidence from the flow duration in 2% of time ($W_{2\%}$) and from the truncated b exponent, b_{50sup} , that are available from discrete surveys, (Moatar *et al.*, 2010).

4.3. Distribution of biases and imprecisions with flux variability described by $W_{2\%}$ and b_{50sup}

In this new type of performance analysis, the errors are established for each cluster of flux variability as defined by a combination of five classes of truncated exponent b_{50sup} and four classes of flow duration $W_{2\%}$.

A first analysis relies on the interstations medians of imprecisions and biases for any kind of riverine product (Tables 2 and 3). Despite a very extended data set, it was not possible to document all the $W_{2\%}$ - b_{50sup} combinations. For instance, considering highest $W_{2\%}$ (> 25%), total dissolved solids displaying $b_{50sup} < -0.2$ is only documented at two stations. Due to this sparsity of data, a second level of aggregation of products and stations was performed, combining two adjacent $W_{2\%}$ - b_{50sup} types to reach a target of 8 to 10 stations for each new $W_{2\%}$ - b_{50sup} combination. As such the distribution of interstation biases and imprecision were documented in 13 $W_{2\%}$ - b_{50sup} types that cover most of their variations (Tables 2 and 3). Conventionally, the so-called “recommended” methods in forthcoming sections are here combining biases between -10% and +10% and imprecision lower than 30%.

Integral rating curve (IRC and IRC*) are generally recommended for diluted and stable products, i.e. $b_{50sup} < +0.2$, even if the hydrological variability is very high, $W_{2\%} > 25\%$. The method IRC* is recommended when flow variabilities are limited as $W_{2\%} < 10\%$ but should be ruled out if $b_{50sup} > 0.8$ and $W_{2\%} > 15\%$.

Segmented rating curves (SRC₅₀ and SRC₅₀*) allow for the reduction of biases for suspended particulate matter at stations with marked hydrological variability and with “s-C” and “c-S” types of C-Q pattern. The truncation combined with the Ferguson correction (SRC₅₀*) is well suited when $b_{50sup} > 0.8$ and $W_{2\%} < 10\%$.

For hydrograph separation methods, the performances also decrease with higher $W_{2\%}$ and b_{50sup} . The modified method (HSM) reduces significantly the distribution of interstation biases for $b_{50sup} > 0.2$; **HSM is the only method recommended for high values of $W_{2\%}$ and b_{50sup}** .

	DCW	b <-0.2	-0.2< b <0.2	0.2< b <0.8	0.8< b <1.4	b >1.4
W2%<10	bs10	0	-1	-13	-13	-64
	bs50	0	0	-8	-7	-30
	bs90	3	2	2	-2	-6
11<W2%<15	bs10	0		-13	-42	
	bs50	0		-8	-31	
	bs90	4		-2	-9	
16<W2%<25	bs10	1	-2	-25	-56	-65
	bs50	3	-1	-12	-44	-52
	bs90	9	5	-3	-18	-24
W2%>25	bs10					
	bs50					
	bs90					

	DCW*	b <-0.2	-0.2< b <0.2	0.2< b <0.8	0.8< b <1.4	b >1.4
W2%<10	bs10	-2	-1	-13	-10	-62
	bs50	0	0	-9	-3	-33
	bs90	0	0	-2	-1	-4
11<W2%<15	bs10	-2		-19	-41	
	bs50	-1		-6	-31	
	bs90	0		-1	-19	
16<W2%<25	bs10	-3	-3	-47	-43	-63
	bs50	1	-1	-13	-36	-49
	bs90	7	1	-5	-17	-39
W2%>25	bs10					
	bs50					
	bs90					

	IRC	b <-0.2	-0.2< b <0.2	0.2< b <0.8	0.8< b <1.4	b >1.4
W2%<10	bs10	-6	-10	-51	-41	-70
	bs50	-1	0	-29	-26	-48
	bs90	1	35	-15	3	-26
11<W2%<15	bs10	-6		-47	-55	
	bs50	-3		-24	-40	
	bs90	2		15	-25	
16<W2%<25	bs10	-5	-24	-44	-55	-68
	bs50	-1	-1	-19	-30	-40
	bs90	2	119	-3	-9	177
W2%>25	bs10					
	bs50					
	bs90					

	IRC*	b <-0.2	-0.2< b <0.2	0.2< b <0.8	0.8< b <1.4	b >1.4
W2%<10	bs10	-2	1	-19	-26	-56
	bs50	1	1	-7	-3	-23
	bs90	12	117	20	44	27
11<W2%<15	bs10	-3		-17	-25	
	bs50	-1		15	-6	
	bs90	3		77	3	
16<W2%<25	bs10	-3	-1	-22	-51	-18
	bs50	2	10	-15	-18	37
	bs90	7	315	32	140	1832
W2%>25	bs10					
	bs50					
	bs90					

	SRC ₅₀	b <-0.2	-0.2< b <0.2	0.2< b <0.8	0.8< b <1.4	b >1.4
W2%<10	bs10	-8	-10	-53	-40	-41
	bs50	-1	-2	-28	-27	-30
	bs90	2	1	-10	-1	-14
11<W2%<15	bs10	-6		-49	-44	
	bs50	-3		-13	-28	
	bs90	1		3	-20	
16<W2%<25	bs10	-6	-20	-40	-39	-33
	bs50	-2	-10	-11	-25	25
	bs90	0	-2	-1	1	211
W2%>25	bs10					
	bs50					
	bs90					

	SRC ₅₀ *	b <-0.2	-0.2< b <0.2	0.2< b <0.8	0.8< b <1.4	b >1.4
W2%<10	bs10	-2	0	-19	-24	-5
	bs50	1	2	-5	0	2
	bs90	25	24	16	36	42
11<W2%<15	bs10	-2		-3	-14	
	bs50	-1		12	4	
	bs90	3		41	25	
16<W2%<25	bs10	-3	-1	-9	-11	-2
	bs50	0	8	-4	19	104
	bs90	3	25	26	139	862
W2%>25	bs10					
	bs50					
	bs90					

	HS	b <-0.2	-0.2< b <0.2	0.2< b <0.8	0.8< b <1.4	b >1.4
W2%<10	bs10	1	-13	-29	-32	-42
	bs50	7	0	-17	-19	-37
	bs90	23	27	-6	1	-26
11<W2%<15	bs10	12		-30	-49	
	bs50	24		-17	-29	
	bs90	29		22	-19	
16<W2%<25	bs10	10	-26	-40	-62	-75
	bs50	23	-21	-28	-34	-60
	bs90	55	30	-14	20	-45
W2%>25	bs10					
	bs50					
	bs90					

	HSM	b <-0.2	-0.2< b <0.2	0.2< b <0.8	0.8< b <1.4	b >1.4
W2%<10	bs10	2	-5	-20	-12	-10
	bs50	5	0	-8	-2	0
	bs90	18	13	9	15	23
11<W2%<15	bs10	5		-9	-20	
	bs50	11		4	8	
	bs90	17		13	29	
16<W2%<25	bs10	-4	-7	-17	-14	-11
	bs50	5	1	-6	-4	-2
	bs90	26	8	2	3	15
W2%>25	bs10					
	bs50					
	bs90					

Table 2. Distribution of interannual biases for 8 calculation methods, based on a monthly sampling.

bs₁₀, bs₅₀ and bs₉₀ are the 10th, 50th and 90th percentiles of interannual biases. Data are calculated for 13 W_{2%}-b_{50sup} combinations, after clustering stations with comparable hydrological variability (W_{2%}) and river material x stations of same C-Q pattern for high flow (b_{50sup}).

	DWC	<-0.2	-0.2 ; 0.2	0.2 ; 0.8	0.8 ; 1.4	>1.4
W2%<10	ip10	7	5	17	27	73
	ip50	8	13	36	52	108
	ip90	24	30	86	91	170
10<W2%<15	ip10	6		26	36	
	ip50	11		41	109	
	ip90	23		74	152	
15<W2%<20	ip10	21	16	31	83	56
	ip50	30	40	75	110	114
	ip90	43	55	142	165	155
W2%>25	ip10		0	0		
	ip50		0	0		
	ip90		0	0		

	DWC*	<-0.2	-0.2 ; 0.2	0.2 ; 0.8	0.8 ; 1.4	>1.4
W2%<10	ip10	7	5	18	28	76
	ip50	9	14	38	55	128
	ip90	25	31	90	96	188
10<W2%<15	ip10	6		24	39	
	ip50	11		41	117	
	ip90	24		71	166	
15<W2%<20	ip10	23	17	34	92	51
	ip50	31	43	78	120	125
	ip90	47	59	147	183	176
W2%>25	ip10		0	0		
	ip50		0	0		
	ip90		0	0		

	IRC	<-0.2	-0.2 ; 0.2	0.2 ; 0.8	0.8 ; 1.4	>1.4
W2%<10	ip10	2	2	2	2	6
	ip50	5	2	7	4	12
	ip90	70	15	10	17	17
10<W2%<15	ip10	1		4	3	
	ip50	2		7	8	
	ip90	3		13	15	
15<W2%<20	ip10	4	12	4	10	4
	ip50	5	23	10	20	12
	ip90	11	74	19	57	145
W2%>25	ip10		0	0		
	ip50		0	0		
	ip90		0	0		

	IRC*	<-0.2	-0.2 ; 0.2	0.2 ; 0.8	0.8 ; 1.4	>1.4
W2%<10	ip10	2	2	4	4	10
	ip50	2	2	10	8	17
	ip90	5	20	15	24	27
10<W2%<15	ip10	1		6	8	
	ip50	2		12	11	
	ip90	4		24	25	
15<W2%<20	ip10	4	17	5	14	7
	ip50	5	49	17	31	18
	ip90	10	149	29	138	475
W2%>25	ip10		0	0		
	ip50		0	0		
	ip90		0	0		

	SRC ₅₀	<-0.2	-0.2 ; 0.2	0.2 ; 0.8	0.8 ; 1.4	>1.4
W2%<10	ip10	2	1	2	3	11
	ip50	7	2	8	6	18
	ip90	28	16	12	19	30
10<W2%<15	ip10	1		4	5	
	ip50	2		7	12	
	ip90	3		19	26	
15<W2%<20	ip10	4	5	5	14	13
	ip50	6	14	9	41	46
	ip90	9	23	29	57	588
W2%>25	ip10		0	0		
	ip50		0	0		
	ip90		0	0		

	SRC ₅₀ *	<-0.2	-0.2 ; 0.2	0.2 ; 0.8	0.8 ; 1.4	>1.4
W2%<10	ip10	2	1	4	4	16
	ip50	5	2	11	9	28
	ip90	55	32	21	28	48
10<W2%<15	ip10	1		8	11	
	ip50	2		12	17	
	ip90	4		31	42	
15<W2%<20	ip10	4	6	7	17	19
	ip50	6	25	18	61	76
	ip90	10	49	55	241	2136
W2%>25	ip10		0	0		
	ip50		0	0		
	ip90		0	0		

	HS	<-0.2	-0.2 ; 0.2	0.2 ; 0.8	0.8 ; 1.4	>1.4
W2%<10	ip10	1	1	4	3	12
	ip50	2	2	11	10	25
	ip90	9	11	23	26	54
10<W2%<15	ip10	1		5	10	
	ip50	2		9	16	
	ip90	5		18	28	
15<W2%<20	ip10	6	4	5	12	6
	ip50	7	9	14	20	16
	ip90	17	32	24	77	34
W2%>25	ip10		0	0		
	ip50		0	0		
	ip90		0	0		

	HSM	<-0.2	-0.2 ; 0.2	0.2 ; 0.8	0.8 ; 1.4	>1.4
W2%<10	ip10	2	1	5	3	17
	ip50	3	7	14	12	36
	ip90	21	15	32	35	64
10<W2%<15	ip10	5		9	18	
	ip50	11		17	25	
	ip90	19		37	52	
15<W2%<20	ip10	35	10	10	18	26
	ip50	59	24	25	45	41
	ip90	203	44	41	136	106
W2%>25	ip10		0	0		
	ip50		0	0		
	ip90		0	0		

Table 3. Distribution of mean flux imprecisions for 8 calculation methods, based on a monthly sampling.

ip₁₀, ip₅₀ and ip₉₀ are the 10th, 50th and 90th percentiles of mean annual imprecisions.

Data are calculated for 13 W_{2%}-b_{50sup} combinations, after clustering stations with comparable hydrological variability (W_{2%}) and river material x stations of same C-Q pattern for high flow (b_{50sup}).

On the basis of the median of biases and imprecisions, the eight tested methods can be recommended to calculate fluxes at the monthly sampling in many clusters of stations and materials. Yet, the range of biases or imprecision may sometimes be out of our criteria i.e. these methods may not be applicable in some cases. In order to overcome these defects and increase the performance of these calculation methods, the increase of sampling frequency might be prescribed. The optimal survey frequency is addressed in the next section.

5. Sampling frequency and riverine flux uncertainties

The influence of the sampling frequency on flux estimates cannot be fully detailed for the 28 tested frequencies (from 3 to 30 days). A first zoom is presented for SPM with all the calculation methods for one selected station. Then frequencies are analysed for all SPM stations with two selected methods. A third analysis is based on the C-Q behaviour, clustering stations and products into five classes of truncated exponent (b_{50sup}). These analysis lead to an optimisation of the flux calculation methods on the basis of $W_{2\%}$ and b_{50sup} .

5.1. Analysis of sampling frequency for SPM at one station

The analysis is performed for the Cuyahoga River ($W_{2\%} = 12$ and $b_{50sup} = 0.95$ and $M_{2\%} = 49$ for SPM), a tributary of Lake Erié, for six different methods (fig. 5). Due to its characteristics, this river occupies a central position in our data set. The biases and imprecisions correspond to the median and to the interdecile range ($e_{90}-e_{10}$) of flux errors for the 50 simulated surveys for 2, 3, 4....30 days sampling frequencies. In light of figure 5, the evolution of the biases with respect to the sampling interval frequency have different patterns depending on the calculation method used.

Bias analysis shows that modified hydrograph separation method (HSM) is not biased for any of the sampling intervals. Afterwards, the rating curves methods (integral and segmented) using the Ferguson correction (IRC* and SRC₅₀*) are the least biased among all other tested method: their bias reach -10% and -7%, for the IRC* and SRC₅₀* respectively, for a 4 day interval, then it remains stable for lower frequencies. At a four days sampling interval, more than 800 C-Q couples are used for the regression (80 couples per years x 10 years). The regression coefficient (r^2) is the same than for a 30 days sampling interval: $r^2=0.4$. So the biases decrease only because more values are measured. For the other tested methods the threshold above which the bias remains stable is 12-15 days. The non corrected rating curves, IRC and SRC exhibit the worst performance, with a bias of -35% for 12 days interval and more.

All the imprecisions increase markedly between 1 and 4 days sampling intervals, then they remain nearly stable (IRC) or slightly increase (SRC* and HSM). It must be noted that SRC* and HSM generate highest values of imprecisions, while they are the least biased. In turn, IRC and SRC₅₀ which provide highly biased estimations lead to low levels of imprecisions. There is no method which combine low bias and low imprecision for sparse sampling intervals (> 15 days).

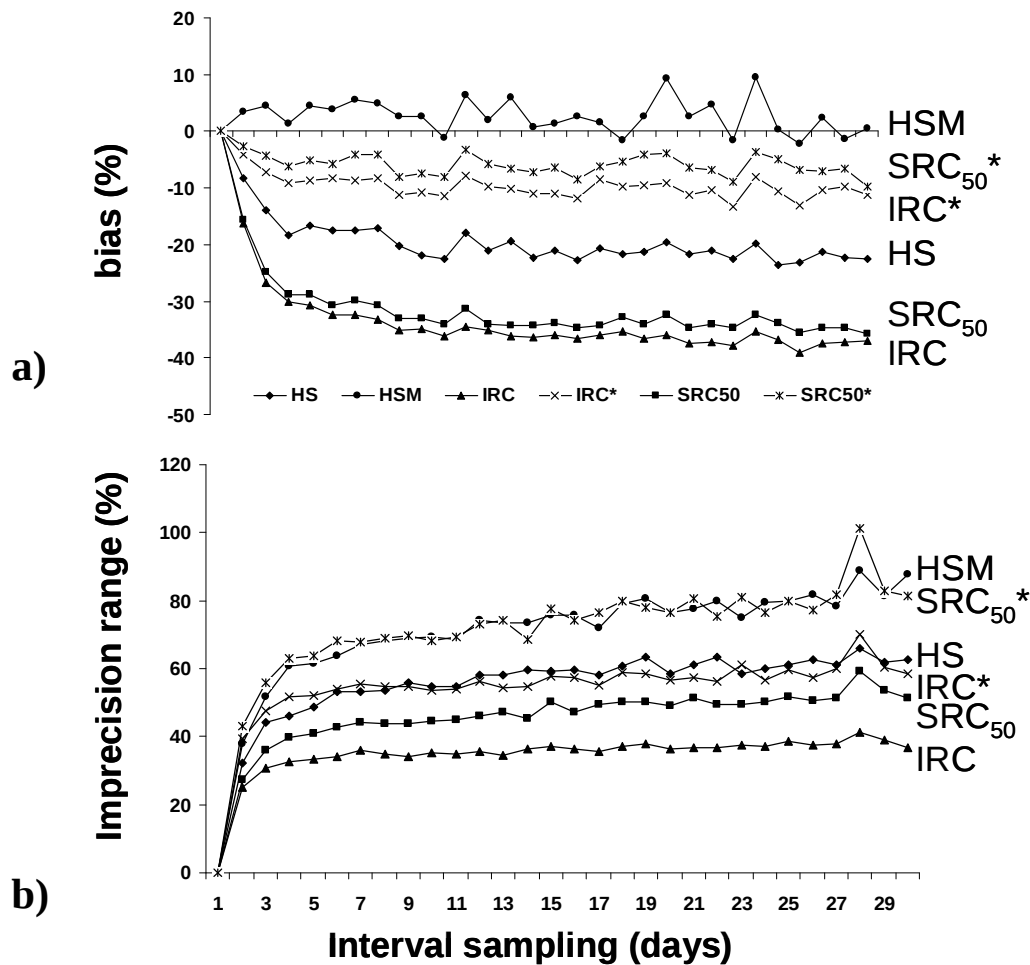


Figure 5. Influence of sampling intervals on biases and imprecisions range on annual SPM fluxes for simulated discrete surveys using six regression methods (IRC, IRC*, SRC₅₀, SRC₅₀*, HS and HSM), Cuyahoga river at Independence, Ohio: a) bias, b) imprecision.

5.2. Analysis of sampling frequency for SPM at all stations

This analysis is performed on 65 SPM stations that include a wide range of hydrological variability and C-Q patterns, with a special focus on the averaging methods DWC and DWC*. For each station, the biases and imprecisions were determined for each sampling frequency; afterwards, the median interstation biases and imprecisions were determined and reported as a function of sampling interval (figure 6). The median biases are close to zero for 3 days frequency intervals and below; above 3 days, the SPM fluxes are increasingly underestimated as the sampling interval rises: the median bias with DWC and DWC* reaches -25% for the 30 days interval. The median imprecision increases rapidly from 1 to 4 days interval, reaching a 60% range (+/-30%) for 4 days interval. Then, it progresses more slowly to reach a 110% range for the DWC method and a 120% for the DWC* method at the monthly sampling frequency. Notice that the performances of DWC and DWC* are always very similar for SPM.

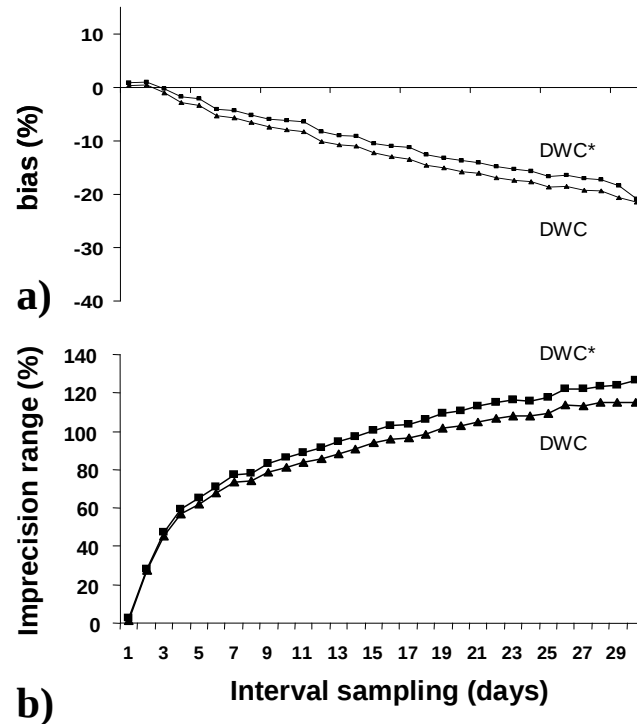


Figure 6. Influence of sampling intervals (days) on the interstation bias and imprecision range of annual SPM fluxes for discrete surveys simulated at 65 stations using Averaging methods (DWC and DWC*): a) medians of bias, b) medians of imprecision

5.3. Analysis of sampling frequency using truncated exponent b_{50sup}

In this analysis (fig 7), all river stations and products (120 station-products) are clustered according to five classes of b_{50sup} exponent (from 15 to 33 in each class), independently of flow variability. The influence of sampling interval is here illustrated by a single method the discharge-weighted method (DWC), commonly used in flux reporting (Walling & Webb, 1988; Moatar & Meybeck, 2006). The main result is that all biases increase linearly with sampling interval (figure 7), as noted previously (figure 6). But the distribution of the biases, for a given sampling frequency, is extremely variable and depends essentially on the exponent of the rating curve b_{50sup} . For the diluted ($b_{50sup} < -0.2$) and stable ($-0.2 < b_{50sup} < 0.2$) C-Q patterns, the biases are always close to zero with this method, whatever the sampling interval. This is not the case for concentrated C-Q patterns ($b_{50sup} > 0.2$) here splitted into three categories for which the biases increase linearly with sampling intervals. These biases reach -40% for the monthly sampling intervals when considering products with $b_{50sup} > 1.4$. The imprecisions also increase with sampling intervals for $b_{50sup} > 0.8$. Below 0.8, i.e. characterizing the C-Q patterns for SPM at few stations, all nutrients and total dissolved solids, the imprecisions do not vary much as a function of surveys types except for the very high sampling frequency (< 7 days).

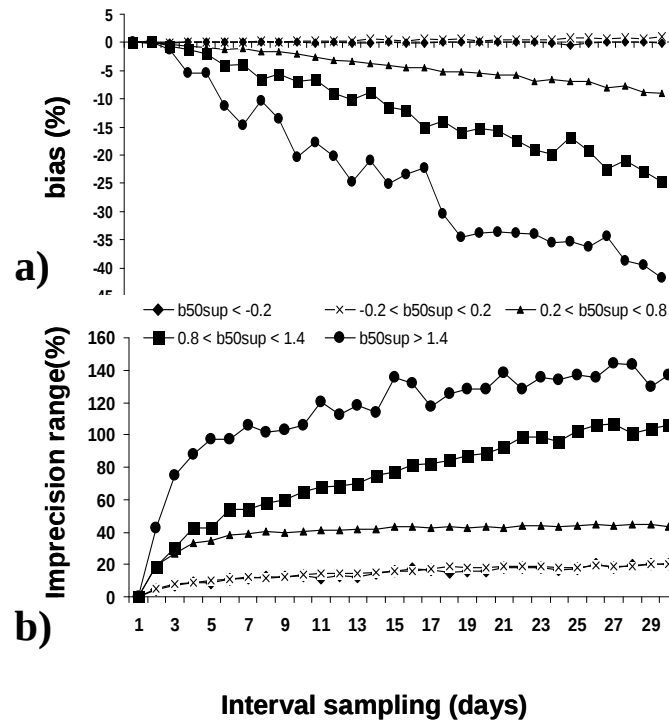


Figure 7. Influence of sampling frequency on biases (bs_{50}) and imprecisions (ip_{50}) on the annual fluxes by classes of b_{50sup} for discharge weighted calculation method (DWC): All stations and river materials ($n=120$) a) medians of biases, b) medians of imprecisions.

So, for many riverine products characterized by $b_{50sup} < 0.8$ the precisions gains –with the DWC method- when shifting from monthly to weekly sampling are actually very limited, but the biases are reduced by a factor of four, in general. For instance, for total nutrients, often characterized by $0.2 < b_{50sup} < 0.8$, the imprecisions remain around 20% from monthly to weekly frequencies and only drop to 15% for the biweekly frequency.

6. Towards an optimisation of calculation method and sampling frequency

The optimal approach for annual river flux calculation results from the combination of (i) classification of riverine products and hydrological variability at a given station based on truncated exponent b_{50sup} and on river flow duration $W_{2\%}$, respectively, (ii) a wide array of calculation methods and (iii) on a minimum sampling frequency to reach predefined targets of performances. The recommended methods to reach the target level of performance are summed up in the table 4, considering 13 classes of $W_{2\%}$ - b_{50sup} . This set ensures limited biases on annual fluxes ($-10\% < bs_{50} < +10\%$) and limited imprecision ($ip_{50} \pm 30\%$) for most stations (bs_{50} and ip_{50} from tables 2 and 3). As these performances are set up on central values of the population of biases and imprecisions, they should only be considered as a general evaluation, for instance in a network of stations, of the flux uncertainties. For individual stations, these uncertainties could be lower or higher (see bs_{10} , bs_{90} , ip_{10} , and ip_{90} in tables 2 and 3).

Table 4. Recommended methods by range of $W_{2\%}$ and b_{50sup} . Monthly intervals (30 days) otherwise noted in italics: methods applicable with lower sampling intervals

	$b_{50sup} < -0.2$	$-0.2 < b_{50sup} < 0.2$	$0.2 < b_{50sup} < 0.8$	$0.8 < b_{50sup} < 1.4$	$b_{50sup} > 1.4$
$W_{2\%} < 10$	DWC, DWC* IRC, IRC* SRC ₅₀ , SRC ₅₀ * HS, HSM n=7	DWC, DWC* IRC, IRC* SRC ₅₀ , SRC ₅₀ * HS, HSM n=7	DWC, DWC* IRC* SRC ₅₀ * HSM n=6	DWC, DWC* IRC* SRC ₅₀ * HSM n=10	DWC (7), DWC* (7) SRC ₅₀ * HSM
$10 < W_{2\%} < 15$	DWC, DWC* IRC, IRC* SRC ₅₀ , SRC ₅₀ * HSM n=8	 n=7	DWC, DWC* HSM n=14	DWC (3), DWC* (3) IRC* SRC ₅₀ * HSM n=6	n=8
$15 < W_{2\%} < 25$	DWC, DWC* IRC, IRC* SRC ₅₀ , SRC ₅₀ * HSM	DWC, DWC* IRC, IRC* SRC ₅₀ , SRC ₅₀ * HSM n=6	DWC (15), DWC* (15) SRC ₅₀ * HSM n=14	DWC (3), DWC* (3) HSM	DWC (3), DWC* (3) HSM
$W_{2\%} > 25$	n=10	not documented	not documented	n=10	n=14

For the riverine products with diluted C-Q pattern ($b_{50sup} < -0.2$), as SDT, ammonia and phosphate, and those with stable C-Q pattern ($-0.2 < b_{50sup} < 0.2$) as dissolved nutrients, many calculation methods provide reliable flux estimations at the monthly sampling interval. Considering most total nutrients and few SPM with slightly increasing C-Q pattern ($0.2 < b_{50sup} < 0.8$), the monthly sampling is sufficient for all the methods except regression methods (classical or truncated) without

correction factor. Within this class of C-Q pattern, if $W_{2\%}>15$, only SRC_{50}^* and HSM can be recommended. The use of discharge-weighted methods in these conditions ($0.2 < b_{50sup} < 0.8$ and $W_{2\%}>15$) requires that biweekly or even weekly samples are available. For $b_{50sup}>0.8$, as for SPM at many stations, only regression methods (classical or truncated) with correction factor, and modified hydrograph separation method (HSM) are available at monthly sampling. For high hydrological variability ($W_{2\%}>15$), and high classes of b_{50sup} , HSM seems to be the most adequate. To obtain the same level of performance than HSM at a monthly frequency, the interval sampling must be reduced to 3 days when using discharge-weighted methods.

Conclusions.

Estimating errors in riverine fluxes is a growing concern in river surveys of water quality and sediment supply which are generally based on infrequent sampling, as the monthly interval. It is yet very rare that river basin authorities or scientific studies associate their flux determination with imprecisions. Most of the previous studies on this topic were realized on relatively small river basins (area $<1000 \text{ km}^2$), for few stations and for a limited number of river materials, essentially nutrients or suspended particulate matter.

This study aimed to compare a selection of eight methods of flux calculations that are commonly used for a large array of river materials either dissolved or particulates, or both as the total nutrients. This was achieved through the Monte-Carlo simulation of discrete surveys from a exceptional set of daily, surveys over a 10 years period, following the methodology initiated by Walling and Webb (1988). These simulations provide a set of errors on annual fluxes for each of the calculation methods, for 10 riverine products at 120 station –products for medium to large basin (area from 1000 to 1 000 000 km^2).

These errors provide estimates of biases and imprecisions distributions that characterize each method. Some methods are non-biased but imprecise and *vice-versa*, which confirms previous findings by many authors.

The first interpretation of these large amounts of results was realized classically for each of the river material. In many cases, the performances of the methods were very variable for a given type of riverine material. Therefore, a second interpretation was performed after a classification of stations and materials based on two descriptors, the flow duration in 2% of time ($W_{2\%}$) that characterize the hydrological variability and the truncated exponent (b_{50sup}) in the log concentration vs log discharge relationship (Meybeck et Moatar, submitted) which describes the pattern of concentrations at higher river flows. These descriptors that can be generated at discrete water quality surveys are used as a substitute of the flux duration in 2% of time, an indicator the flux variability based on daily surveys (Moatar et al., 2010).

The clustering of station was first made on the basis of their river flow variability, then for each of these four main classes of $W_{2\%}$ a second distribution has been realized on the basis of five classes of b_{50sup} values. Out of the 20 $W_{2\%}$ - b_{50sup} classes, 17 have been documented but some of them had to be reclustered to reach the target of at least 8-10 stations in each cluster. These gaps in coverage should be filled in future. When reporting the performance of each method in each $W_{2\%}$ - b_{50sup} classes,

it appears a difference between discharge-weighted methods, regression methods and hydrograph separation methods. As the variability, approached by $W_{2\%}$ and b_{50sup} , increase, the performance of discharge-weighted methods are degrading while that of the other ones tested increase. For very high variability with $W_{2\%}>25$ and $b_{50sup}>1.4$, only HSM is recommended at this sampling interval. In order to have similar results with other methods in these conditions, interval sampling must be reduced from 30 to 3 days.

Again the performance of some methods, as the discharge-weighted method, was found to be in relation with the concentration vs discharge pattern, described by b_{50sup} . This leads to a final reporting matrix combining calculation methods, hydrological variability, concentration patterns and level of performances for sampling intervals that could eventually lead to a decision support system dedicated to flux calculations

These results should now be tested on other data sets of continuous surveys and other type of river material particularly for the $W_{2\%}$ - b_{50sup} classes not or poorly documented here. Finally we suspect that for the rating curves methods, the level of confidence (r^2) of the log C vs log Q linear regressions should also be taken into account in the performance analysis, adding another level of complexity in flux uncertainties determination.

References

- Asselman NEM. (2000) Fitting and interpretation of sediment rating curves. *J Hydrol* 2000; 234:228-48
- Coynel A, Schäfer J, Hurtrez JE, Dumas J, Etcheber H, Blanc G. Sampling frequency and accuracy of SPM flux estimates in two contrasted drainage basins. *Sci Total Environ* 2004; 330:233-247
- Dolan D, Yui K, Geist R. Evaluation of river load estimation methods for total phosphorus. *Journal of Great Lakes research* 1981 ; 7: 207-124.
- Eckhardt K. How to construct recursive digital filters for baseflow separation. *Hydrol. Process* 2005; 19:507-515.
- Ferguson RI. River loads underestimated by rating curves, *Water Resour Res* 1986; 22:74-76
- Horowitz AJ. An evaluation of sediment rating curves for estimating suspended sediment concentrations for subsequent flux calculation. *Hydrol. Process* 2003; 17:3387-3409.
- Horowitz AJ. Determining annual suspended sediment and sediment-associated trace element and nutrient fluxes, *Sci Total Environ* 2008; 400:315–343.
- Johnes PJ. Uncertainties in annual riverine phosphorus load estimation: Impact of load estimation methodology, sampling frequency, baseflow index and catchment population density. *J Hydrol* 2007; 332:241-258.
- Kisi O. Suspended sediment estimation using neuro-fuzzy and neural network approaches. *Hydrological Sciences Journal—Journal des Sciences Hydrologiques* 2005;**50**(4): 683–696. DOI: 10.1623/hysj.2005.50.4.683.
- Littlewood IG. Hydrological regimes, sampling strategies, and assessment of errors in mass load estimates for United Kingdom Rivers, *Environ. Int.* 1995;21 (2):211-220.

- Littlewood IG, Watts CD, Custance JM. Systematic application of United Kingdom river flow and quality databases for estimating annual river mass loads (1975–1994), *Sci Total Environ* 1998; 210/211:21–40.
- Mailhot A, Rousseau AN, Talbot G, Gagnon P, Quilbé R. A framework to estimate sediment loads using distributions with covariates: Beaurivage River watershed (Québec, Canada). *Hydrol Process* 2008 ; 22:4971-4985
- Meybeck M, Laroche L, Durr HH, Syvitsky JPM. Global variability of daily suspended solids and their fluxes in rivers. *Glob Planet Change* 2003; 39:65-93.
- Meybeck M, Moatar F. Segmentation and truncation of concentration-discharge relationship for better description of the temporal variability of river quality (suspended particulate matter, nutrients, total dissolved solids) *Hydrol Process* 2010; submitted.
- Moatar F, Person G, Meybeck M, Coynel A, Etcheber H, Crouzet Ph. The influence of contrasting suspended particulate matter transport regimes on the bias and precision of flux estimates. *Sci Total Environ* 2006; 370: 515-531.
- Moatar F, Meybeck M. Riverine fluxes of pollutants: towards predictions of uncertainties by flux duration descriptor. *C.R. Geoscience, Hydrology-Hydrogeology* 2007; 339: 367-382.
- Moatar F, Meybeck M, Raymond S. Discrepancies between the duration of material fluxes (suspended particulate matter, total dissolved solids and nutrient) and river flow: parameterization and application to flux uncertainties. *Hydrol Process* (accepted, 2010)
- Mukhopadhyay B, Smith EH. Comparison of statistical methods for estimation of nutrient load to surface reservoirs for sparse data set: application with a modified model for phosphorus availability. *Water Resour Res* 2000; 34 (12):3258-3268.
- Naden PS, Cooper DM.. Development of a sediment delivery model for application in large river basins. *Hydrol Process* 1999; 13:1011-1034.
- Philipps JM, Webb BW, Walling DE, Leeks GJL. Estimating the suspended sediment load of rivers in the LOIS study area using infrequent samples. *Hydrol Process* 1999; 13:1035-1050.
- Preston SD, Bierman VJ, Silliman SE. An evaluation of methods for the estimation of tributary mass loads. *Water Resour Res* 1989; 25 (6) :1379-1389.
- Quilbé R, Rousseau AN, Duchemin M, Poulin A, Gangbazo G, Villeneuve JP. Selecting a calculation method to estimate sediment and nutrient loads in streams: application to the Beaurivage River (Québec, Canada). *J Hydrol* 2006; 326: 295-310.
- Robertson DM, Roerish ED. Influence of various wter quality sampling strategies on load estimates for small streams. *Water Resour Res* 1999; 35 (12):3747-3759.
- Sivakumar B, Wallender WW. Deriving high-resolution sediment load data using a nonlinear deterministic approach, *Water Resour. Res.* 2004; 40: W05403, doi:10.1029/2004WR003152.
- Vieux BE, Moreda FG. Nutrient loading assessment in the Illinois river using a synthetic approach. *Journal of the American Water Resources Association* 2003; 39 (4): 757-769.
- Walling DE. Suspended sediment and solute yields from a small catchment prior to urbanization. In *Fluvial processes in instrumented watersheds*, Gregory KJ, Walling DE (eds). Institute of British geographers special publication 1974; 6:169-192.

Walling DE, Webb BW. The reliability of suspended sediment load data, erosion and sediment transport measurement, Int. Assoc. Hydrol. Sci. Publ. 1981; 174:337-350

Walling DE, Webb BW. The reliability of rating curve estimates of suspended yield: some further comments, sediments budgets. Proceedings of the Porto Alegre Symposium, IAHS Publication 1988; 174: 337-350.

Appendix 1:

River	Stations	Param	Period	BV km ²	Q* (l.s-1.km- ²)			Y* (t.y-1.km- ²)			C* (mg.l ⁻¹)			W2%			M2%			yearly b			Integral b	Yearly b		
					mean	min	max	mean	min	max	mean	min	max	mean	min	max	mean	min	max	mean	min	max		mean	min	max
Oise	Mery (F)	NH4	1995-2004	16972	7.2	4.0	12.1	0.05	0.03	0.07	0.3	0.1	0.5	6	5	9	6	5	8	0.03	-0.20	0.25	-0.20	-0.33	-0.85	0.32
Seine	Choisy (F)	NH4	1995-2004	30710	7.6	5.1	11.8	0.02	0.02	0.03	0.1	0.1	0.1	7	5	9	8	6	12	0.07	-0.20	0.35	-0.05	-0.05	-0.54	0.45
Marne	Neuilly (F)	NH4	1995-2004	12710	9.5	5.2	15.8	0.05	0.04	0.12	0.2	0.1	0.3	7	5	9	13	5	36	-0.21	-0.36	0.09	-0.31	-0.42	-0.80	0.13
Muskingum	Mc Connelsville	PO4	1995-2003	19218	11.8	8.7	19.3	0.04	0.02	0.08	0.1	0.0	0.2	8	5	11	10	6	13	-0.20	-0.35	-0.03	-0.21	0.04	-0.50	0.57
Raisan	Monroe, MI	PO4	1993-2002	2699	8.5	6.2	10.6	0.02	0.01	0.05	0.1	0.0	0.2	12	8	15	26	17	33	0.24	-0.07	0.63	0.20	0.70	0.17	1.02
Raisan	Monroe, MI	PO4	1983-1992	2699	8.6	6.1	11.2	0.02	0.01	0.04	0.1	0.0	0.1	12	8	17	22	13	40	0.13	-0.28	0.49	0.11	0.35	-0.34	0.89
Maumee	Waterville, OH	PO4	1992-2001	16395	9.6	5.8	14.0	0.05	0.02	0.09	0.2	0.1	0.3	15	10	24	20	11	38	0.50	0.27	0.78	0.54	0.27	-0.06	0.49
Maumee	Waterville, OH	PO4	1982-1991	16395	9.6	5.2	14.7	0.05	0.02	0.11	0.2	0.1	0.2	16	10	21	19	13	27	0.23	0.02	0.65	0.28	0.01	-0.38	0.30
Grand	Painesville, OH	PO4	1995-2003	1777	15.0	9.8	26.1	0.02	0.01	0.04	0.0	0.0	0.1	17	11	22	20	14	30	-0.19	-0.42	0.07	-0.21	0.04	-0.09	0.20
Sandusky	Fremont, OH	PO4	1989-2000	3245	11.1	6.4	17.0	0.05	0.01	0.10	0.1	0.1	0.2	19	13	32	29	19	54	0.67	0.39	1.00	0.70	0.47	0.12	0.85
Oise	Mery (F)	NO3	1995-2004	16972	7.2	4.0	12.1	4.84	2.81	8.05	21.2	20.3	22.7	6	5	9	6	4	9	0.01	-0.18	0.22	0.02	-0.10	-0.24	0.12
Seine	Choisy (F)	NO3	1995-2004	30710	7.6	5.1	11.8	6.20	4.15	9.08	25.9	24.3	27.1	7	5	9	7	4	11	0.14	-0.12	0.35	0.14	0.01	-0.17	0.20
Marne	Neuilly (F)	NO3	1995-2004	12710	9.7	5.9	15.8	6.80	4.55	10.86	22.4	20.6	24.9	7	5	9	8	5	11	0.20	0.07	0.39	0.16	0.11	-0.10	0.40
Cuyahoga	Independence, OH	NO3	1982-1991	1834	16.0	11.4	23.6	3.86	3.02	4.53	7.8	5.7	8.8	11	8	15	8	6	10	-0.42	-0.49	-0.37	-0.44	-0.35	-0.44	-0.23
Raisan	Monroe, MI	NO3	1993-2002	2699	8.5	6.2	10.6	5.32	3.44	7.60	20.2	10.8	25.2	12	8	15	17	13	23	0.79	0.56	1.06	0.80	0.39	0.09	0.56
Cuyahoga	Independence, OH	NO3	1992-2001	1834	13.9	9.2	20.8	3.47	2.68	4.80	8.1	6.4	11.2	12	9	16	8	6	11	-0.59	-0.78	-0.47	-0.59	-0.52	-0.77	-0.33
Raisan	Monroe, MI	NO3	1983-1992	2699	8.6	6.1	11.2	5.29	3.79	7.42	19.4	15.7	22.9	12	8	17	16	11	26	0.76	0.39	1.18	0.79	0.33	0.19	0.49
Maumee	Waterville, OH	NO3	1992-2001	16395	9.6	5.8	14.0	8.26	4.40	12.47	27.7	17.7	35.6	15	10	24	18	12	33	0.65	0.12	1.08	0.72	0.14	-0.06	0.42
Maumee	Waterville, OH	NO3	1982-1991	16395	9.6	5.2	14.7	7.97	4.65	14.27	27.2	18.0	37.1	16	10	21	16	11	20	0.76	0.32	1.32	0.82	0.11	-0.12	0.35
Sandusky	Fremont, OH	NO3	1989-2000	3245	11.1	6.4	17.0	9.48	3.92	15.43	27.5	17.1	40.2	19	13	32	21	14	28	0.75	0.09	1.39	0.84	0.06	-0.09	0.20
Muskingum	Mc Connelsville	TKN	1995-2003	19218	11.8	8.7	19.3	0.28	0.20	0.50	0.7	0.7	0.8	8	5	11	16	12	21	0.07	-0.05	0.23	0.05	0.38	0.29	0.47
Raisan	Monroe, MI	TKN	1993-2002	2699	8.5	6.2	10.6	0.28	0.16	0.39	1.1	0.8	1.4	12	8	15	20	13	24	0.18	0.00	0.34	0.14	0.34	0.23	0.50
Raisan	Monroe, MI	TKN	1983-1992	2699	8.6	6.1	11.2	0.33	0.21	0.45	1.2	1.0	1.5	12	8	17	19	12	27	0.13	0.02	0.25	0.10	0.33	0.21	0.40
Maumee	Waterville, OH	TKN	1992-2001	16395	9.6	5.8	14.0	0.49	0.29	0.70	1.6	1.5	1.7	15	10	24	23	14	37	0.10	0.04	0.19	0.09	0.27	0.21	0.35
Maumee	Waterville, OH	TKN	1982-1991	16395	9.6	5.2	14.7	0.59	0.25	1.08	1.9	1.5	2.5	16	10	21	24	16	38	0.09	-0.04	0.24	0.08	0.31	0.21	0.42
Sandusky	Fremont, OH	TKN	1989-2000	3245	11.1	6.4	17.0	0.61	0.27	1.07	1.7	1.3	2.0	19	13	32	29	19	47	0.23	0.11	0.33	0.22	0.36	0.24	0.49
Muskingum	Mc Connelsville	PTOT	1995-2003	19218	11.8	8.7	19.3	0.28	0.20	0.50	0.7	0.7	0.8	8	5	11	16	12	21	0.07	-0.05	0.23	0.05	0.38	0.29	0.47
Raisan	Monroe, MI	PTOT	1993-2002	2699	8.5	6.2	10.6	0.28	0.16	0.39	1.1	0.8	1.4	12	8	15	20	13	24	0.18	0.00	0.34	0.14	0.34	0.23	0.50
Raisan	Monroe, MI	PTOT	1983-1992	2699	8.6	6.1	11.2	0.33	0.21	0.45	1.2	1.0	1.5	12	8	17	19	12	27	0.13	0.02	0.25	0.10	0.33	0.21	0.40
Maumee	Waterville, OH	PTOT	1992-2001	16395	9.6	5.8	14.0	0.49	0.29	0.70	1.6	1.5	1.7	15	10	24	23	14	37	0.10	0.04	0.19	0.09	0.27	0.21	0.35
Maumee	Waterville, OH	PTOT	1982-1991	16395	9.6	5.2	14.7	0.14	0.04	0.28	0.4	0.3	0.6	16	10	21	30	20	47	0.22	0.03	0.37	0.21	0.48	0.27	0.65
Grand	Painesville, OH	PTOT	1995-2003	1777	15.0	9.8	26.1	0.06	0.03	0.10	0.1	0.1	0.2	17	11	22	36	23	44	0.12	-0.09	0.30	0.11	0.53	0.27	0.70
Sandusky	Fremont, OH	PTOT	1989-2000	3245	11.1	6.4	17.0	0.61	0.27	1.07	1.7	1.3	2.0	19	13	32	29	19	47	0.23	0.11	0.33	0.22	0.36	0.24	0.49
Columbia	Quincy, OR	TDS	1998-2006	665084	9.3	6.2	12.6	39	28	49	135	125	147	4	3	5	4	3	5	-0.17	-0.31	-0.10	-0.17	-0.26	-0.61	0.08
Missouri	Nebraska City, NE	TDS	1951-1960	1061441	0.9	0.7	1.5	19	14	28	653	593	721	6	3	12	5	3	10	-0.09	-0.23	0.09	-0.10	-0.36	-0.64	0.01
Gunnison	Gd Junction, CO	TDS	1992-2001	20525	3.8	2.2	6.6	78	56	105	687	503	850	6	5	9	4	3	6	-0.51	-0.70	-0.26	-0.48	-0.60	-0.81	-0.46
Oise	Mery (F)	TDS	1995-2004	16972	7.7	4.0	12.1	136	75	222	557	512	591	6	5	9	5	4	7	-0.12	-0.18	-0.08	-0.09	-0.24	-0.29	-0.17
Colorado	Cisco, UT	TDS	1983-1992	62392	3.7	1.4	6.9	89	56	128	868	584	1233	7	5	9	4	3	5	-0.56	-0.66	-0.47	-0.49	-0.58	-0.74	-0.50
Colorado	Cisco, UT	TDS	1993-2002	62392	3.2	1.1	5.0	74	44	95	823	581	1294	7	4	9	4	3	6	-0.54	-0.63	-0.28	-0.51	0.00	-0.71	5.49
Seine	Choisy (F)	TDS	1995-2004	30710	7.6	5.1	11.8	107	72	170	443	425	463	7	5	9	6	5	8	0.00	-0.08	0.07	0.00	-0.08	-0.12	-0.01
Marne	Neuilly (F)	TDS	1995-2004	12710	9.5	5.2	15.8	144	84	236	486	472	509	7	5	9	7	5	9	-0.03	-0.07	0.00	-0.02	-0.06	-0.11	0.02
Sjoaq	Bluff, UT	TDS	1996-2006	25097	2.8	0.8	7.9	47	32	88	798	328	1272	8	5	14	6	4	8	-0.38	-0.58	-0.06	-0.50	-0.54	-1.23	-0.10
Arkansas	Avondale, CO	TDS	1986-1995	16380	1.7	1.2	2.7	34	27	49	649	571	745	8	6	10	7	5	9	-0.35	-0.45	-0.29	-0.35	-0.27	-0.43	-0.11
Arkansas	Avondale, CO	TDS	1996-2005	16380	1.4	0.5	2.3	31	16	49																

Annexes

Rhin	Maxau (G)	SPM	1974-1984	50196	25.7	17.2	30.6	23.38	10.32	32.03	28.7	19.0	36.9	4	4	6	15	8	23	1.09	0.67	1.62	0.98	1.29	0.32	2.07
Mississippi	Stlouis, MO	SPM	1979-1988	1805221	3.5	1.9	4.6	67.11	14.30	117.79	581.6	242.0	851.7	5	4	6	15	9	27	1.32	0.97	1.63	1.26	1.14	0.59	2.60
Mississippi	Stlouis, MO	SPM	1969-1978	1805221	3.3	2.2	5.4	57.67	35.33	91.33	559.2	421.3	690.9	5	4	6	14	9	22	1.00	0.51	1.52	0.87	1.16	0.37	1.61
Mississippi	Stlouis, MO	SPM	1949-1958	1805221	2.5	1.4	4.6	89.07	16.95	213.94	988.9	381.1	1812.7	5	4	7	12	10	14	1.25	0.92	1.67	1.29	1.23	0.74	2.17
Mississippi	Stlouis, MO	SPM	1959-1968	1805221	2.6	1.6	3.5	60.91	35.40	96.97	740.1	475.9	904.5	5	4	7	15	11	19	1.31	1.01	1.87	1.16	1.15	0.57	1.86
Sacramento	Freeport, CA	SPM	1980-1988	65403	11.0	5.7	21.6	1522.75	189.12	3094.64	4368.6	1047.0	4521.3	6	4	9	21	9	32	1.44	0.97	2.17	1.05	1.09	0.97	1.38
Rio grande	Otowi, Nm	SPM	1966-1975	37025	0.9	0.5	1.5	47.27	15.29	94.92	1712.0	834.6	3288.7	6	4	8	20	12	39	0.76	0.21	1.42	0.66	0.74	0.14	1.58
Mississippi	Anoka, MN	SPM	1976-1985	49448	5.2	2.1	10.4	4.92	0.99	13.02	27.8	14.2	46.4	6	4	12	16	10	25	0.98	0.10	1.64	0.76	1.29	0.68	2.66
Oise	Mery (F)	SPM	1995-2003	16972	7.2	4.0	12.1	8.59	4.80	11.92	38.3	28.2	52.4	6	5	9	18	7	27	0.97	0.38	1.58	0.82	1.25	0.28	2.41
Iowa	Wappelo, IA	SPM	1979-1988	32358	8.3	2.9	12.8	75.16	10.07	165.99	274.4	109.4	446.4	7	5	11	22	13	40	1.08	0.43	2.12	0.81	0.92	0.36	1.74
Seine	Choisy (F)	SPM	1995-2004	30710	7.6	5.1	11.8	7.30	3.77	11.92	29.7	20.5	41.6	7	5	9	26	18	43	0.97	0.77	1.36	0.90	1.65	0.86	2.18
Green	Jensen, UT	SPM	1969-1978	76794.7822	1.7	1.1	1.9	34.21	15.42	49.73	637.8	363.7	877.2	7	5	9	21	17	26	1.15	0.63	1.52	1.09	1.12	0.60	1.65
Rio grande	Otowi, Nm	SPM	1956-1965	37025	0.9	0.4	1.6	65.29	13.05	164.87	2024.7	920.3	3281.8	7	5	10	22	13	41	0.98	0.39	1.64	0.97	0.90	0.24	2.63
Rio grande	Otowi, Nm	SPM	1976-1985	37025	1.2	0.5	2.1	38.13	8.20	71.94	1016.9	512.3	1587.1	7	4	9	22	12	46	0.80	0.38	1.16	0.64	0.61	0.13	2.39
Green	Green, UT	SPM	1972-1981	116162	1.4	0.8	1.7	61.70	22.42	107.92	1386.8	841.7	1957.8	7	4	9	20	15	29	1.31	-0.11	1.85	1.28	1.27	0.48	1.89
Marne	Neuilly (F)	SPM	1995-2003	12710	9.5	5.2	15.8	16.45	6.81	31.23	53.4	36.7	64.9	7	5	9	22	12	37	0.95	0.68	1.30	0.87	1.29	0.91	1.80
Iowa	Iowa, IA	SPM	1969-1978	8468	8.5	3.2	13.9	39.84	8.55	103.90	152.4	80.9	263.9	7	4	13	30	17	46	0.52	0.20	0.77	0.37	0.76	-0.12	2.82
Green	Green, UT	SPM	1962-1971	116162	1.4	0.5	1.9	93.91	42.43	283.97	2118.2	951.8	4774.9	8	6	9	22	15	34	1.00	0.48	1.37	0.70	1.09	0.63	1.90
Green	Jensen, UT	SPM	1959-1968	76794.7822	1.3	0.5	2.1	71.58	16.57	278.17	1524.5	731.9	4153.7	8	6	10	26	15	42	1.04	0.58	1.48	0.91	0.98	-0.36	1.74
Green	Green, UT	SPM	1942-1951	116162	1.5	1.2	1.9	149.69	81.67	216.76	3042.8	2185.9	4385.2	8	7	10	17	11	23	1.10	0.66	1.38	1.10	0.65	0.06	1.12
Minnesota	Anoka, MN	SPM	1978-1987	38578.633	3.9	1.5	7.2	27.31	8.25	47.38	239.1	147.9	379.1	9	6	12	18	12	27	0.51	0.12	0.88	0.41	0.33	-0.10	0.70
Green	Green, UT	SPM	1952-1961	116162	1.3	0.8	2.3	107.45	53.08	242.84	2566.0	1733.0	3407.8	9	7	12	22	14	31	1.06	0.69	1.26	1.03	0.59	0.01	1.15
Muddy boggy creek	OK	SPM	1971-1982	2815	1.2	0.8	1.6	26.25	8.22	75.11	664.2	329.2	1513.9	9	7	14	44	22	73	0.76	0.55	0.95	0.77	1.36	1.09	1.64
Delaware	Trenton, NJ	SPM	1968-1977	17553	20.5	12.8	27.3	36.30	13.25	83.47	55.0	30.3	98.9	10	6	13	52	32	69	0.94	0.60	1.54	0.88	1.42	0.88	1.90
Fisher	Libby, MT	SPM	1968-1975	2169	7.5	3.4	10.6	41.15	3.61	143.00	147.2	33.8	442.8	10	6	12	44	22	60	1.21	0.68	1.47	1.25	1.33	0.98	2.02
Green	Jensen, UT	SPM	1949-1958	76794.7822	1.7	1.0	2.3	85.96	33.23	173.31	1541.2	1003.4	2446.8	10	8	13	20	13	27	1.09	0.92	1.52	1.07	0.51	-0.47	0.74
Arkansas	Las Animas, CO	SPM	1971-1980	37324	0.7	0.2	1.1	19.83	7.98	38.35	1022.4	506.1	1972.1	10	8	12	33	17	55	0.83	0.33	1.20	0.68	0.50	-0.42	1.23
Arkansas	Las Animas, CO	SPM	1961-1970	37324	0.6	0.3	1.0	13.12	6.10	27.86	750.0	522.9	1033.5	11	8	17	36	25	62	0.83	0.45	1.30	0.84	0.47	-0.07	1.06
Cuyahoga	Independence, OH	SPM	1982-1991	1834	16.0	11.4	23.6	104.31	53.45	225.71	206.6	148.6	303.1	11	8	15	39	26	59	1.01	0.67	1.17	0.98	1.30	1.06	1.52
Brandywine creek	Chadds ford, PA	SPM	1947-1956	743	17.6	8.8	25.6	52.09	10.98	85.42	92.0	32.9	159.8	12	9	25	64	46	86	0.98	0.44	1.59	0.87	1.88	1.20	2.61
Arkansas	Kinsley, KS	SPM	1961-1970	85641	0.1	0.0	0.2	1.90	0.10	19.34	504.2	119.8	2607.7	12	4	42	45	11	85	0.95	0.19	1.78	0.86	1.56	0.17	3.95
Cuyahoga	Independence, OH	SPM	1992-2001	1834	13.9	9.2	20.8	93.84	36.24	265.28	213.9	124.8	404.1	12	9	16	49	29	78	0.83	0.21	1.16	0.83	0.95	0.15	1.49
Arkansas	Las Animas, CO	SPM	1951-1960	37324	0.6	0.3	1.1	21.29	8.72	48.50	1160.6	798.0	2127.3	12	10	15	34	21	55	0.95	0.65	1.28	0.87	0.63	0.31	1.00
Minnesota	Anoka, MN	SPM	1968-1977	38578.633	2.3	0.5	5.1	23.82	4.11	66.85	302.8	235.2	455.1	13	7	21	25	14	42	0.44	0.27	0.66	0.40	0.79	0.25	1.92
Dan	Paces, VA	SPM	1969-1978	6602	13.5	7.8	19.5	87.69	29.01	170.20	195.2	118.3	285.1	13	9	17	43	35	51	0.87	0.61	1.28	0.81	1.25	1.01	1.68
Junia	Spuce creek, PA	SPM	1971-1980	570	7.3	4.9	11.2	13.02	4.70	47.58	56.5	30.4	134.6	13	9	22	47	36	72	0.74	0.36	1.31	0.71	1.31	1.11	1.66
Brazos	Richmond, TX	SPM	1967-1976	116518	1.7	0.5	3.4	82.54	10.57	236.24	1419.6	657.1	2229.6	13	9	19	33	18	54	1.26	0.69	1.75	1.19	1.06	0.73	1.43
Green	Mudfordville, KY	SPM	1967-1977	4331	20.2	9.3	26.9	97.17	34.19	159.55	150.5	112.2	202.3	13	9	21	36	26	59	0.64	0.33	0.98	0.64	0.87	0.52	1.22
Junia	Spuce creek, PA	SPM	1951-1960	570	5.8	4.5	7.6	13.61	5.59	28.22	74.4	39.4	117.7	13	8	17	53	38	74	1.14	0.69	1.47	1.12	1.31	0.79	1.62
Brandywine creek	Chadds ford, PA	SPM	1957-1966	743	15.5	9.9	26.2	55.83	31.08	110.34	113.1	80.7	162.3	13	10	18	73	60	88	0.88	0.34	1.46	0.77	1.81	1.17	2.10
Brandywine creek	Chadds ford, PA	SPM	1967-1976	743	23.6	16.5	34.1	89.33	32.53	167.21	115.8	62.6	183.0	13	10	19	60	54	65	1.09	0.82	1.90	0.89	2.11	1.83	2.39
Klamath	Orleans, CA	SPM	1967-1978	21943.2158	12.1	5.7	17.6	143.10	4.78	432.66	324.9	22.5	780.3	14	8	22	57	34	86	1.29	0.67	1.59	1.36	1.79	1.53	2.14
Conococheague creek	Fairview, MD	SPM	1967-1976	1279.04998	16.4	6.5	25.3	46.19	18.55	127.88	84.6	58.3	159.6	14	10	20	52	37	75	0.79	0.42	1.29	0.75	1.17	0.84	1.90
Junia	Spuce creek, PA	SPM	1961-1970	570	4.7	2.7	8.1	8.89	2.72	21.61	59.9	31.9	85.5	15	9	20	55	39	71	0.81	0.59	1.05	0.79	1.02	0.68	1.39
East fork lewis	Heisson, WA	SPM	1967-1976	6061.24697	12.8	7.5	22.5	63.73	26.87	117.96	156.6	110.0	257.5	15	9	21	36	20	58	0.52	0.31	0.81	0.50	0.63	0.42	0.93
Arkansas	Arkansas city,KS	SPM	1962-1971	37324	1.5	0.5	4.6	56.85	8.12	229.31	1082.1	438.3	1590.7	16	8	32	36	21	64	1.10	0.70	1.45	0.88	1.14	0.59	2.05
Rappahannock	Remington, VA	SPM	1952-1961	1605.2854	10.7	6.2	15.6	46.61	20.19	78.70	133.0	74.0	206.4	16	10	34	55	39	69	0.75	0.21	1.17	0.66	1.33	0.95	2.13
Rappahannock	Remington, VA	SPM	1962-1971	1605.2854	9.9	7.5	13.5	36.09	17.66	60.29	115.3	65.7	225.6	17	12	23	63	50	77	0.68	0.31	1.08	0.59	1.54	1.05	1.83
Grand	Painesville, OH	SPM	1995-2003	1777	15.0	9.8	26.1	69.14	29.74	218.70	146.1	96.1	265.5	17	11	22	54	38	67	0.38	0.23	0.58	0.37	1.06	0.68	1.35
Rappahannock	Remington, VA	SPM	1972-1981	1605.2854	14.4	4.5	26.5	71.54	10.53	155.67	151.3	74.0	274.5	18	12	24	60	46	73	0.91	0.47	1.33	0.74	1.51	1.03	1.98
Rappahannock	Remington, VA	SPM	1982-1991	1605.2854	11.7	6.7	17.8	49.59	16.34	80.24	135.6	56.8	214.5	18	14	31	71	56	89	0.88	0.48	1.51	0.74	1.49	1.05	1.83
Sandusky</																										

Load estimation method using distributions with covariates: a comparison with commonly used estimation methods (soumis dans *Hydrological Processes*)

Sébastien RAYMOND¹, Alain MAILHOT², Guillaume TALBOT², Patrick GAGNON², Alain N. ROUSSEAU², Florentina MOATAR¹

1. Université François-Rabelais–Tours, Université d'Orléans, CNRS/INSU, Institut des Sciences de la Terre d'Orléans–UMR 6113, Faculté des sciences et des techniques, Parc Grandmont, 37200 Tours, France
2. Centre Eau Terre Environnement, Institut national de la recherche scientifique, 490, de la Couronne, Québec (Québec), CANADA G1K 9A9

Résumé

L'estimation du flux obtenue par une méthode utilisant une distribution statistique dont les paramètres sont fonction du débit, est comparé à quatre autres méthodes dont certaines sont souvent utilisées. 25 stations pour différents constituants (SDT, nutriments dissous et totaux ainsi que les MES sont sélectionnées sur la base des descripteurs de variabilité hydrologique ($W_{2\%}$) et de variabilité des concentrations (b_{50sup}).

Les erreurs annuelles sont déterminées à partir de simulation de suivis discrets par la technique de Monte-Carlo à différents intervalle d'échantillonnage (mensuelle, bimensuelle et hebdomadaire). Les incertitudes annuelles et interannuelles sont évaluées pour cette méthode à un intervalle mensuel et comparées aux incertitudes générées par les quatre autres. Puis l'influence de l'intervalle d'échantillonnage a été testée pour cette méthode. L'analyse des incertitudes interannuelles montre que les performances de cette nouvelle approche sont comparables aux autres à l'exception des stations avec une variabilité hydrologique et une variabilité des concentrations importantes. Dans ce cas, les biais annuels sont clairement minimisés par l'approche utilisant la distribution statistique. La diminution de l'intervalle de prélèvement de 30 à 15 puis 7 jours n'améliore pas le biais interannuel mais réduit la dispersion des erreurs. Cette approche utilisant la distribution statistique est la plus performante des méthodes testées pour estimer les flux de polluant et spécialement pour un intervalle de prélèvements mensuel et de fortes conditions de variabilités (hydrologique et concentrations).

Load estimation method using distributions with covariates: a comparison with commonly used estimation methods

Sébastien Raymond¹, Alain Mailhot², Guillaume Talbot², Patrick Gagnon², Alain N. Rousseau²,
Florentina Moatar¹

3. Université François-Rabelais–Tours, Université d'Orléans, CNRS/INSU, Institut des Sciences de la Terre d'Orléans–UMR 6113, Faculté des sciences et des techniques, Parc Grandmont, 37200 Tours, France
4. Institut national de la recherche scientifique, Centre Eau, Terre, et Environnement, 490, de la Couronne, Québec (Québec), CANADA G1K 9A9

Abstract

Load estimates obtained through an approach using statistical distributions with parameters expressed as a function of covariates (e.g. flow) (hereafter called DC method) were compared to four commonly used load estimation methods: (1) mean concentration; (2) integral regression; (3) segmented regression (the last two with Ferguson's correction factor); and (4) hydrograph separation methods. A total of 25 datasets (from 19 stations) of daily data of total dissolved solids, nutrients or suspended particulate matter were used. The selected stations represent a wide range of hydrological conditions. Annual flux errors were determined by randomly generating 50 monthly sample series (replicates) from daily series. Annual and interannual biases and dispersion were evaluated and compared. Annual bias is defined as the median of annual errors over replicates, and interannual bias as the median of annual errors over approximately 500 values (50 replicates x 8 to 10 years). Dispersion is defined as the difference between the 10th and the 90th percentiles. The impacts of sampling frequency were investigated through the generation of bi-monthly and weekly surveys. Interannual uncertainty analysis shows that the performance of the DC method is comparable with the others, except for stations showing high hydrological variability. In this case, DC annual biases are lower. Increasing the sampling frequency from monthly to weekly samplings does not improve interannual biases but reduces error dispersion. Results show that the DC method is one of the most efficient methods for estimating fluxes of pollutants at a monthly sampling frequency for rivers showing high hydrological and concentration variability.

Keywords: river fluxes, uncertainty, suspended particulate matter, total dissolved solids, nutrients, variability, sampling frequency.

I- Introduction

Annual and interannual material fluxes of nutrients, suspended particulate matter (SPM) and contaminants are needed for various purposes in earth system sciences and river basin management. The monitoring of water quality is mostly followed by discrete surveys, usually monthly or bi-monthly and continuous flow monitoring. This monitoring generates uncertainty that must be quantified to better estimate pollutant fluxes. Numerous important studies or comparative summaries have been published (e.g. Walling and Webb, 1981; Ferguson, 1986; Cohn, 1995; Phillips *et al.*, 1999; Moatar and Meybeck, 2005).

Phillips *et al.* (1999) compared 22 estimation methods of SPM fluxes on two rivers, namely the Ouse River at Skelton (3,315 km²) and the Swale River at Catterick Bridge (499.3 km² in United Kingdom). To our knowledge, this study is the one which compares the largest number of methods. Phillips *et al.* (1999) classified these methods into two categories. The first one contains the so-called extrapolation methods, based on the recovery of missing concentrations by logarithmic concentration-discharge regressions. The second category encompasses interpolation methods based on average values of concentration and flow.

Quilbé *et al.* (2006) suggest classifying sediment load methods into four groups: (1) planning level estimators, (2) estimate based on averages, (3) ratio estimators, and (4) methods based on concentration-flow (C-Q) regressions. The planning level load estimators are the simplest methods. Load is estimated as the product of cumulative flow and an estimated value representative of pollutant concentrations. As there is no need for site-specific data for either runoff or concentration, it is often used as an initial estimate of the pollutant load, especially for ungauged watersheds (Schwartz and Naiman, 1999).

The methods based on averages, also known as interpolation or integration methods, use average concentrations and flow measured on a time interval. Many procedures of this type use daily discharge (Walling and Webb, 1981, 1988). Because of their simplicity, these estimators are widely used, especially when the C-Q correlation is low. Nevertheless, several authors (e.g. Walling and Webb, 1981; Ferguson, 1987) showed that these estimators can be biased and inaccurate. A ratio estimator was therefore developed empirically by Beale (1962) and later modified by Preston *et al.* (1989). When low concentration data are available, Dolan *et al.* (1981) and Rekolainen *et al.* (1991) found ratio estimators to be more accurate than the average methods. It is noted that all the methods above can be used on stratified flow when a large number of data is available.

The logarithmic linear regressions between concentrations and discharge are the most common models (Walling, 1974). This method, also known as rating curves, allows an estimate of sediment flux over a period of time when flows are continuously measured (or measured at short time intervals). However, these estimates can be strongly biased. Indeed, Walling and Webb (1981, 1988) showed that this method may produce an underestimation of about 23% to 83%. This bias is due to the application of a logarithmic transformation without considering the variance unexplained by the regression. Many correction factors have been suggested (Ferguson, 1986, 1987; Cohn *et al.*, 1989). These traditional methods are still widely used for the management of watersheds despite the fact that they can lead to highly inaccurate estimates, which happens when concentration data are sparse or

when available datasets are not representative of the entire range of hydrological conditions (Cooper and Watts, 2002; Moatar and Meybeck, 2005; Salles *et al.*, 2008).

Raymond *et al.* (submitted) tested eight classical methods on 120 stations for different quality parameters (total dissolved solids (SDT), total dissolved nutrients and SPM), which represents the study with the largest number of stations and parameters carried out to date. Raymond *et al.* (submitted) aimed at building an expert system to determine the method of calculation to be used depending on available hydrological characteristics and concentrations.

Mailhot *et al.* (2008) developed a new approach to estimate pollutant fluxes in rivers by proposing to describe the relationship between concentration and discharge through a statistical distribution of which mean and standard deviation are functions of discharge. This approach, hereafter called the Distribution with Covariates (DC) method, allows considering several functional relationships involving discharge and selecting the most appropriate one. In addition, other covariates (explicative variables) can be integrated and tested easily. Using a statistical distribution allows determining the uncertainties of the fluxes. Despite promising results, the performance of this method still needs to be evaluated on a larger number of stations and on a larger set of water quality variables. These results should also be compared with the most efficient methods currently proposed.

The objectives of this study are to: (i) quantify the performance of the DC method for stations with contrasting characteristics; (ii) compare its performance with commonly used methods for monthly sampling frequency; and (iii) determine the impact of sampling frequency on the accuracy of the estimated fluxes.

The article is organized as follows: Section 2 gives an overview of the available database and of the monitoring sites; methodology is described in Section 3 while results are presented and discussed in Section 4.

II- Database and study sites

A database of daily suspended particulate matter (SPM), total dissolved solids (SDT), total and dissolved nutrient concentrations and discharge data from USA (USGS and Lake Erie tributaries survey) and from the European Union, including data for rivers with contrasting hydrological, lithological, geochemical characteristics and basin sizes (1 000 to 1 000 000 km²) was constructed (Moatar *et al.*, 2006). Available data were subdivided into datasets, a dataset corresponding to a series of 10 ($\pm$ 2) years of daily values of either SDT, nutrient (total and dissolved) or SPM concentrations at a given station. Available data were classified according to their hydrological and concentration-flow (C-Q) responses. Hydrological response is characterized by the $W_{2\%}$ index, which corresponds to the percentage of the total water volume discharged during 2 % of the period with highest flow (Moatar *et al.*, 2010). A large $W_{2\%}$ value therefore means a highly variable flow. C-Q response is characterized by the b_{50sup} coefficient, which corresponds to the slope of the regression $\log C - \log Q$ for flows above the median flow (Meybeck and Moatar, 2010). Negative b_{50sup} values are usually associated with dissolved parameters (such as SDT) while positive values correspond to suspended parameters (such as SPM). Classes of $W_{2\%}$ and b_{50sup} were created and available datasets were classified accordingly. A total of 25 datasets were selected, representing different ranges of hydrological and C-Q responses (Table 1). Table 2 presents the $W_{2\%}$ and b_{50sup} classes with the

corresponding datasets. Selected datasets include six SDT series, four nutrient (total and dissolved) series, and 15 SPM series.

Table 1. Dataset characteristics

Dataset	Station	River	Watershed surface (km ²)	Measured variables	Period
1	Choisy (Fr.)	Seine	30 710	NO3	1995-2004
2	Choisy (Fr.)	Seine	30 710	SDT	1995-2004
3	Choisy (Fr.)	Seine	30 710	SPM	1995-2004
4	McConnelsville (OH)	Muskingum	19 218	TKN	1995-2003
5	Monroe (MI)	Raisan	2 699	PTOT	1983-1992
6	Fremont (OH)	Sandusky	3 245	PTOT	1989-2000
7	Las Animas (CO)	Arkansas	37 324	SDT	1993-2000
8	Cisco (UT)	Dolores	11 857	SDT	1952-1959
9	Mery (Fr.)	Oise	16 972	SDT	1995-2004
10	Mery (Fr.)	Oise	16 972	SPM	1995-2004
11	Burkburnett (TX)	Redwood	53 253	SDT	1995-2004
12	Burkburnett (TX)	Redwood	53 253	SPM	1971-1980
13	Front Royal (VA)	Shenandoah	4 230	SDT	1969-1976
14	Arkansas City (KS)	Arkansas	37 324	SPM	1962-1971
15	Chadds Ford (PA)	Brandywine Creek	743	SPM	1947-1956
16	Paces (VA)	Dan	6 602	SPM	1969-1978
17	Scotia (CA)	Eel	8 063	SPM	1960-1969
18	Scotia (CA)	Eel	8 063	SPM	1970-1979
19	Neuilly (Fr.)	Marne	12 710	SPM	1995-2003
20	St-Louis (MO)	Mississippi	1 805 221	SPM	1949-1958
21	Leesferry (AR)	Paria	3 652	SPM	1949-1958
22	Leesferry (AR)	Paria	3 652	SPM	1959-1968
23	Santa Rosa (NM)	Pecos	6 294	SPM	1963-1972
24	Remington (VA)	Rappahannock	1 605	SPM	1952-1961
25	Charleston (AR)	San Pedro	3 157	SPM	1964-1974

Table 2. Dataset classification

b _{50sup} classes	W _{2%} classes			
	W _{2%} < 10 %	10 % ≤ W _{2%} < 15 %	15 % ≤ W _{2%} < 25 %	W _{2%} ≥ 25
b _{50sup} < -0.2	9	8	7	11
-0.2 ≤ b _{50sup} < 0.2	1, 2	13	-	-
0.2 ≤ b _{50sup} < 0.8	4	5	6	-
0.8 ≤ b _{50sup} < 1.4	10, 19, 20	16	14, 24	-
1.4 ≤ b _{50sup}	3	15	12	17, 18, 21, 22, 23, 25

III- Methodology

1- DC method

Mailhot *et al.* (2008) proposed an approach based on the idea that sediment concentration (or any other constituent variable) is a random variable described by a statistical distribution for which parameters can be defined as functions of covariates such as streamflow and calendar day. This dependency is defined through a multiplicative model relating the mean and the coefficient of variation (CV) to those covariates. The proposed methodology allows comparing many models combining various distributions and functional forms relating distribution mean and CV to covariates (Table 3). Model parameters are estimated through maximization of likelihood functions, and model selection is based on the likelihood ratio. Details are provided in Mailhot *et al.* (2008). Application of this approach led to the selection of the model that best described available data in terms of mean behavior and in terms of observed variability (Mailhot *et al.* 2008). Uncertainties on the annual loads can therefore be estimated using the selected model, generating possible series of daily sediment concentrations and estimating the corresponding distribution of annual loads.

Table 3: Distributions and functional forms of distribution mean and CV considered in this study

Statistical distribution	Mean	Variance
Log-normal	$e^{\mu+\sigma^2/2}$	$(e^{\sigma^2} - 1)e^{2\mu+\sigma^2}$
Gamma	α / β	α / β^2
Mean model	a , b and c are the parameters to estimate	
Constant	a	
Linear	$aQ + b$	
Quadratic	$aQ^2 + bQ + c$	
Power law	$aQ^b + c$	
Power law exp	$\exp(aQ^b + c)$	
Gaussian	$a(1 - \exp(-3Q^2/b^2))$	
Gaussian linear	$a(1 + bQ - \exp(-3Q^2/c^2))$	
CV model	k and d are the parameters to estimate	
Constant	k	
linear	$kQ + d$	

Application of the original DC approach to available datasets resulted in very poor fits for rivers with a large number of pollutant samples taken in low flow conditions (e.g. Paria River at Leesferry, Arizona, USA). In fact, the initial approach assumes that each sample has an equal weight in the likelihood function. In the case of low flow rivers, maximizing the likelihood function will result in a model well adjusted to low flow conditions but that poorly renders the few high flow (and high concentration) samples. An additional step was added to the original procedure proposed by Mailhot *et al.* (2008) to improve fitting in such cases. For a given dataset, maximum dataset values of Q and C , Q_m and C_m , are extracted and the standard deviation of C values, σ_C , is estimated. According to the original procedure, the model which ranks first is considered and the concentration value corresponding to Q_m , $C(Q_m)$ is estimated using this model. The model is selected if the following condition is verified:

$$|C(Q_m) - C_m| < \sigma_c \quad (1)$$

If this condition is not fulfilled, the next best ranked model is tested and the whole procedure is repeated until the above condition is fulfilled. This procedure enables a fast and automatic treatment of available data and eliminates models that lead to large differences between modelled and sampled concentrations for extreme flow values.

2- Flux estimation methods

For the purpose of comparison with the DC method, four load estimation methods were selected from Raymond *et al.* (submitted). They can be divided into three main categories (Table 4): (i) mean concentration (DWC in Table 4); (ii) regression (integral or segmented regression; respectively IRC* and SRC₅₀* in Table 4) with the correction factor developed by Ferguson (1986); and (iii) hydrograph separation methods (HSM in Table 4).

The mean concentration method directly generates annual concentration estimates that are multiplied by mean annual flows to generate annual fluxes. Regression and hydrograph separation methods are used to estimate daily concentrations which are combined with known daily flows Q_i to generate estimated daily fluxes that are summed up to generate annual fluxes.

Hydrograph separation method (HSM, Table 4) makes a distinction between baseflow (Q_{bf} / Q_i) and surface runoff (Q_{ru} / Q_i) at the daily time step, using the Base Flow Index (BFI) developed by Eckhardt (2005). These methods consider a runoff concentration C_{ru} that varies according to:

$$C_{ru} = d + e Q_r \quad (2)$$

(see Table 4 for a description of the variables). This method is based on a quadratic module that depends only on runoff (Bustillo, 2005) in order to take into account concentration variations within the runoff component.

It is important to note that in the segmented rating curve, two linear relationships linking $\log C$ to $\log Q$ are used, one for the lower half of discharges and the other one for the higher half (Meybeck and Moatar, 2010).

Table 4. Methods used and tested to compute annual fluxes

Method Name	Description	Equation	Note
IRC*	Integral Log-log rating curve with Ferguson (1986) correction	$Flux = K \sum_{j=1}^{365-n} \hat{C}_j \cdot Q_j + K \sum_{i=1}^n C_i \cdot Q_i$ $\hat{C} = a Q_i^b \times CF = \ln a + b \ln Q_i + \ln CF \quad \text{with } CF = \exp(2.651s^2)$	C_i = concentration measured at the day and time of the i^{th} sample (mg l^{-1}) Q_i = discharge measured at the day and time of the i^{th} sample (m^3s^{-1})
SRC ₅₀ *	Segmented log-log rating curve for $Q > Q_{50}$ with Ferguson correction	$\hat{C} = a Q_i^{b_{50\text{sup}}} \times CF = \ln a + b_{50\text{sup}} \ln Q_i + \ln CF \quad \text{with } CF = \exp(2.651s^2)$	Q_{bf} = base flow (m^3s^{-1}) Q_{ru} = runoff (m^3s^{-1}) $\bar{Q}$ = mean annual discharge (m^3s^{-1})
DWC	Product of discharge-weighted mean concentration and mean discharge	$Flux = K \frac{\sum_{i=1}^n C_i Q_i}{\sum_{i=1}^n Q_i} \cdot \bar{Q} = K \cdot C^* \cdot \bar{Q}$	$\hat{C}$ = estimated concentration (mg.l^{-1}) C^* = discharge-weighted mean concentration (mg.l^{-1}) n = number of samples K = conversion factor to adjust for units and intervals of sampling ; change with methods
HSM	Quickflow/baseflow with quadratic module depending on runoff	$Flux = K \sum_{j=1}^{365-n} \hat{C}_j \cdot Q_j + K \sum_{i=1}^n C_i \cdot Q_i$ $\hat{C} = c \frac{Q_{bf}}{Q_i} + d \frac{Q_{ru}}{Q_i} + e \frac{(Q_{ru})^2}{Q_i}$	s = standard error of estimate of the rating curve a = shape parameter c, d, e = linear regression parameters $b_{50\text{sup}}$ = truncated parameter CF = correction factor

3- Performance comparison

Two indicators, bias and dispersion, were used to compare method performances. Annual bias is defined as the median of annual errors over the 50 replicates for a given year (for a given dataset and method) and interannual bias is defined as the median of annual errors over the 50 replicates and over all years (for a given dataset and method). Annual dispersion is defined as the difference between the 90th and 10th percentiles for a given year and interannual dispersion corresponds to the difference between these percentiles over annual values (8 to 10 years; Walling, 1977). Biases and dispersions, which characterize the uncertainties associated with a given method, are determined according to the following procedure (Figure 1).

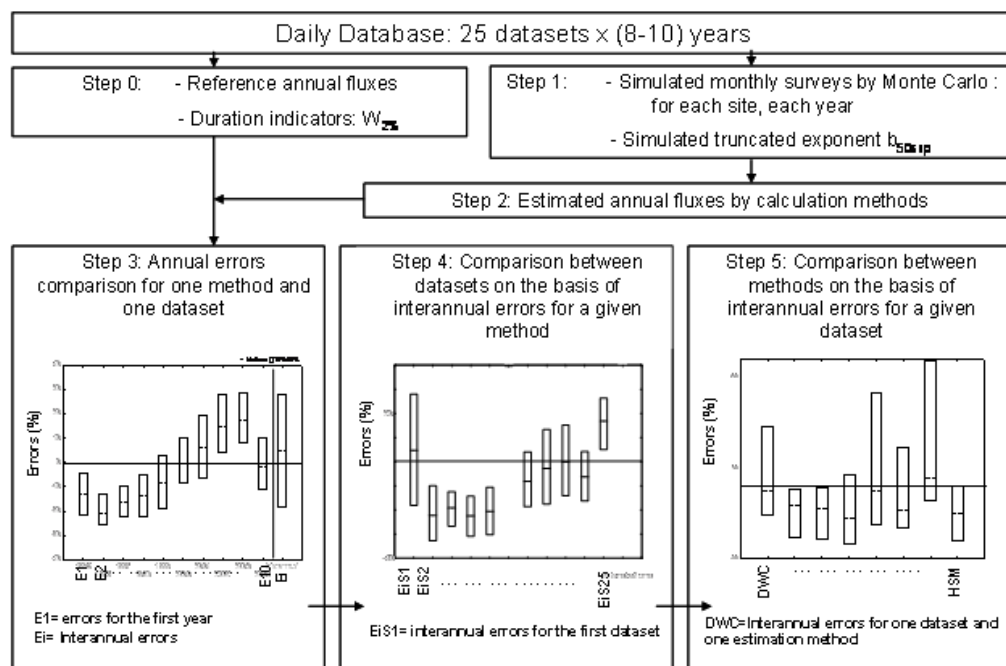


Figure 1: Methodology used to compare the performance of flux estimation methods

Step 0: Each set of daily concentrations and discharges is used to calculate reference annual fluxes (F_{ref}) at a station for a given riverine material. At this step, $W_{2\%}$ indices are calculated. This operation enables the classification of stations with similar characteristics.

Step 1: For each survey of 10 ± 2 years, 50 replicates (discrete sampling series emulating possible monthly - 30 ± 3 days - surveys; Moatar *et al.*, 2006) are randomly generated. At this step, the truncated b_{50sup} exponent, determined for half the C-Q series corresponding to the upper half flow values, are calculated based on discrete sampling series.

Step 2: For each simulated series, annual fluxes are calculated using each method and compared with reference fluxes.

Step 3: The annual errors distribution is constructed using the 50 replicates. Median errors (*i.e.* flux biases) and inter-decile errors ($e_{10} - e_{90}$, *i.e.* flux dispersion) are determined for each year, dataset and method.

Step 4: For a given method, interannual bias and dispersion (based on errors over all years) from the various datasets are calculated and compared. At this step, the mean of annual dispersion is also calculated for each dataset and method.

Step 5: For a given dataset, interannual bias and dispersion obtained from the various estimation methods are compared.

IV- Results and discussion

1. Performance of the DC method

Two types of dispersions are estimated, namely the interannual dispersion and the mean annual dispersion. These estimates provide different and complementary information. Interannual dispersion is related to the dispersion of errors over all years, while the mean of annual dispersion gives information on the annual average dispersion of errors. In this article, an estimate is considered as unbiased if bias values are within the range [-10%, 10 %]; it is considered as accurate if the mean of annual dispersion is smaller than 60% (Raymond *et al.*, submitted).

Table 5 presents a summary of interannual biases and dispersions associated with the DC method for each station and each water quality variable (SDT; total Kjeldahl nitrogen, TKN; nitrate, NO₃; total phosphorus, P_{tot}; and SPM) for a 30-day sampling interval. For SDT, biases are generally very low (between -2% and 9%) with an interannual dispersion of 7% to 43%. A very large mean annual dispersion was observed at Burkburnett station, due to high flow variability in that case ($W_{2\%} > 20\%$).

Table 5. Interannual biases and dispersions for the DC method (monthly sampling). Units are in mg l⁻¹ for all quality variables.

Station	Parameter	Min	Max	Inter-annual bias (%)	Inter-annual dispersion (%)	Mean annual dispersion (%)
Mery (Fr.)	SDT	-12	11	4	15	2
Choisy (Fr.)	SDT	-6	4	1	7	1
Cisco (UT)	SDT	-28	35	9	32	11
Front Royal (VA)	SDT	-21	876	1	17	8
Las Animas (CO)	SDT	-25	32	-2	43	5
Burkburnett (TX)	SDT	-53	20809	1	39	360
Choisy (Fr.)	Nitrate	-10	11	0	13	4
McConnellsville (OH)	TKN	-25	41	-3	29	17
Monroe (MI)	P _{tot}	-52	211	0	53	49
Fremont (OH)	P _{tot}	-122	132	4	75	66
St-Louis (MO)	SPM	-68	182	4	105	10
Mery (Fr.)	SPM	-50	115	-6	83	25
Choisy (Fr.)	SPM	-46	82	-3	76	30
Neuilly (Fr.)	SPM	-51	64	-7	60	22
Chadds Ford (PA)	SPM	-80	5512	-49	98	154
Paces (VA)	SPM	-117	270	-8	87	55
Arkansas City (KS)	SPM	-208	255	-8	108	45
Remington (VA)	SPM	-75	5341	-32	144	177
Burkburnett (TX)	SPM	-91	3508	-10	147	146
Scotia (CA)	SPM	-256	1117	-7	116	78
Scotia (CA)	SPM	-80	856	-20	90	59
Leesferry (AR)	SPM	-87	653	-4	194	175
Santa Rosa (NM)	SPM	-73	43535	21	1562	1000
Leesferry (AR)	SPM	-94	10290	13	265	251
Charleston (AR)	SPM	-64	838	10	97	75

Interannual biases on annual flux of nutrients are also very low with values ranging from -3% to 4%. Interannual and mean annual dispersions are relatively accurate with highest values for total phosphorus. For SPM, large differences exist between rivers with low flow variability ($W_{2\%} < 10\%$) and rivers with high flow variability ($W_{2\%} > 10\%$). For rivers with $W_{2\%} < 10\%$ (e.g. Mississippi, Saint-Louis, USA), biases remain low (between -7% to 4%), and interannual dispersions remain relatively high while mean annual dispersion remains low. Therefore, we can say that in these conditions of hydrological variability ($W_{2\%} < 20\%$) flux estimates are unbiased and accurate. For rivers with $W_{2\%} > 20\%$ (e.g. Pecos), estimated fluxes can be either underestimated (-49% for the Brandywine station) or overestimated (21% for the Pecos station). SPM estimates may seem inaccurate but, as will be seen in next section, flux estimates obtained using the other methods were also fairly inaccurate.

2. Comparison with the other methods

No matter the method, interannual dispersion is high for SPM and relatively low for other pollutants. It is therefore not possible to discriminate between the tested methods using these performance indicators. The same is true for annual dispersion mean. Comparison will focus on annual and interannual biases. A one-on-one comparison between each estimation method and the DC method was achieved. First, for each dataset, the method providing the best performance (e.g. for annual bias or interannual bias) was selected and the corresponding performance indicator values were retained. These values were then ranked in increasing order. A comparison index was defined. Its value was +1 if the DC method was selected, and -1 if the other method was selected. The +1 and -1 values were then summed up over all datasets with performance values smaller than the considered one in order to define a cumulative comparison index k . An increasing cumulative comparison index indicates that the DC method outperformed the other method, while a decreasing index indicates that the other method outperformed the DC method for the considered range of performance values.

2.1- Interannual biases

Figure 2 presents the results of the cumulative comparison index for each pair of estimation methods for the interannual bias. The DC method clearly outperformed IRC* and DWC methods for all bias values (mostly increasing k values for all interannual biases). Estimated pollutant charges were globally more accurate using the DC method than using SRC₅₀* and HSM methods. However, the DC method was outperformed by the HSM approach for interannual bias values inferior to 5% (Figure 2d). Datasets for which the DC method was globally more accurate correspond to stations with $W_{2\%}$ above 20% (e.g. San Pedro at Charleston, Arizona, USA; Eel at Scotia, California, USA for SPM). These results suggest that the performance, in terms of interannual bias, of the DC and HSM methods are quite similar except for stations with high hydrological variability ($W_{2\%} > 20\%$).

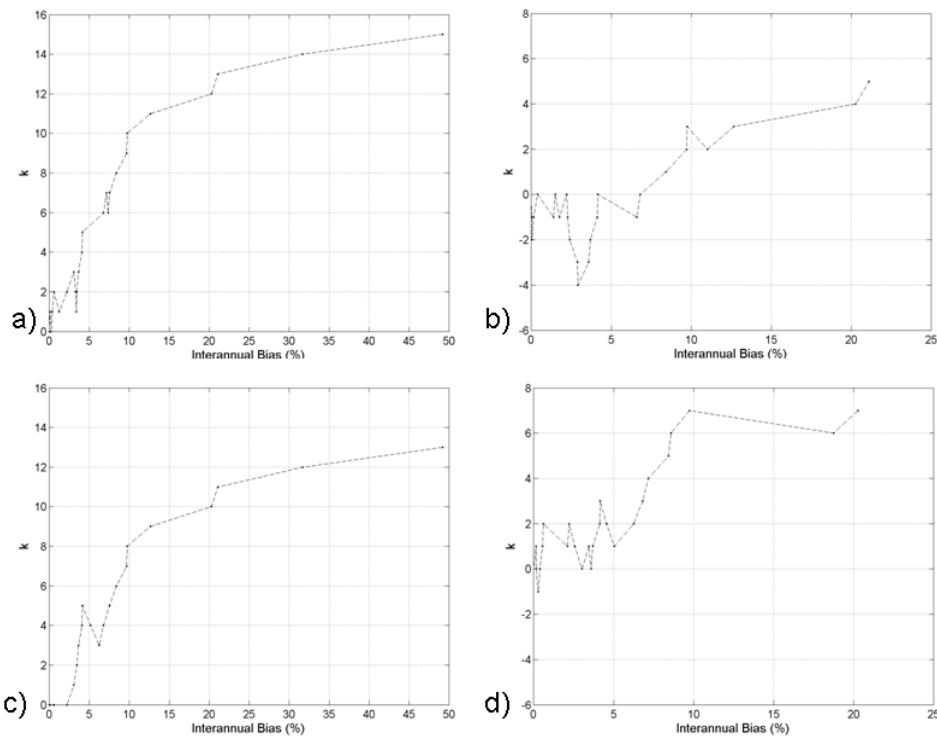


Figure 2: Comparisons of interannual biases between the DC method and (a) IRC*; (b) SRC₅₀*; (c) DWC and (d) HSM for all datasets (monthly sampling).

2.2- Annual biases

Figure 3 presents the result of the cumulative comparison index for the annual biases (equivalent to 248 years for 25 datasets). In terms of annual bias, the DC method outperformed the IRC* and SRC₅₀* methods for all annual bias values (Figures 3a, 3b), while the DWC method provided lower annual bias when annual bias was inferior to 15% (Figure 3c). These low biases correspond to stations with low variability ($W_{2\%} < 10$ and $b_{50\text{sup}} < 0.2$) and where annual average values estimate concentrations accurately. For HSM, performance was similar for bias values above 25% (Figure 3d; flat cumulative index), while HSM clearly outperformed the DC method for annual bias values between 5 and 20%. This advantage was effective for stations with low hydrological variability and low to medium concentrations ($W_{2\%} < 20$ and $b_{50\text{sup}} < 1.4$). However, for the same station, the benefit may be for one method or another depending on the year considered.

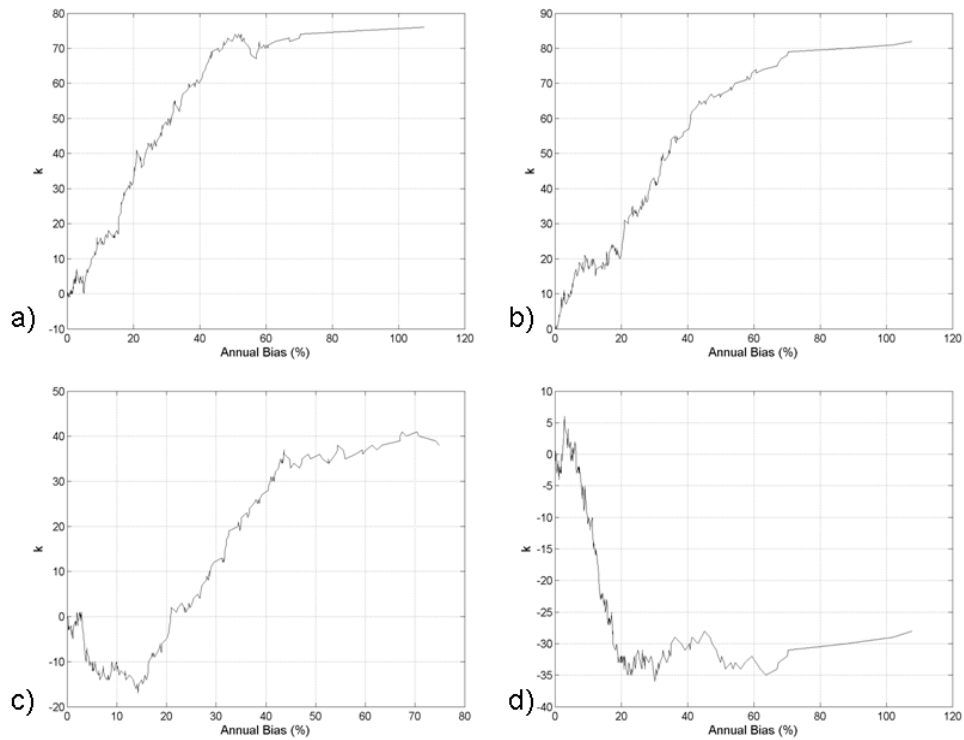


Figure 3: Comparisons of annual biases between the DC method and: a) IRC*; b) SRC₅₀*; c) DWC; d) HSM methods for all datasets (monthly sampling).

2.3- “Extreme” hydrological regimes

Figure 4 is built on the same principle as Figures 2 and 3, but performance is ranked as a function of $W_{2\%}$ values for SPM datasets (Figure 4a) and as a function of annual bias for rivers with $W_{2\%} > 20\%$, which represents a total 80 years of data (Figure 4b). For $W_{2\%} < 20\%$ (Figure 4a), annual biases on SPM fluxes were lower with the HSM method when compared with the DC method. For stations with $W_{2\%}$ larger than 20%, the DC method was superior to the HSM method (Figure 4b).

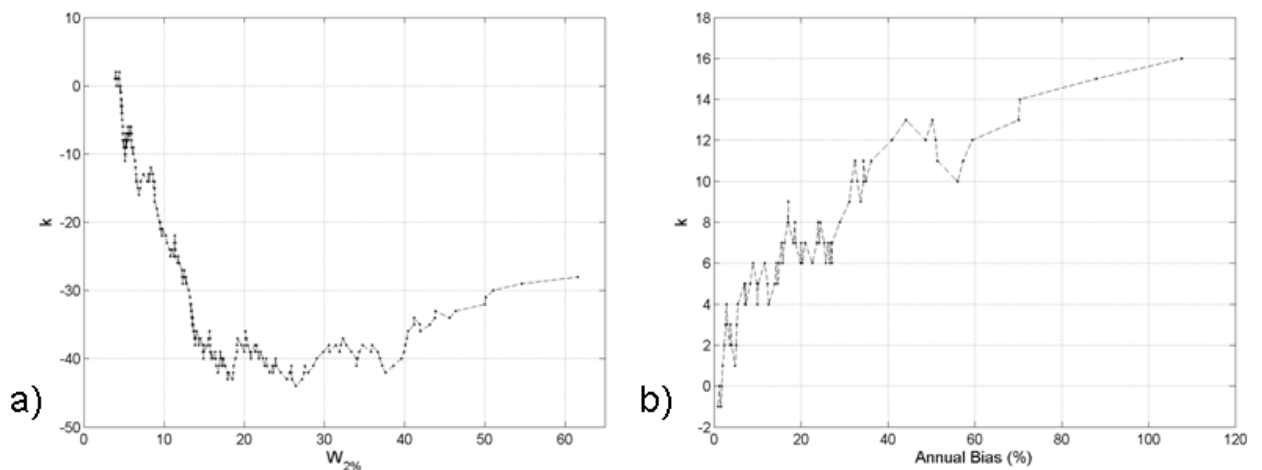


Figure 4: Cumulative comparison index k for the annual bias (DC vs. HSM methods) as a function of: a) $W_{2\%}$; b) annual bias for station with $W_{2\%} > 20\%$ (SPM datasets with monthly sampling).

3- Sampling frequency

Figure 5 presents interannual dispersion (Figure 5a, 5b) and mean of annual dispersion (Figures 5c, 5d) using the DC method with 25 datasets for three sampling frequencies: monthly, bi-monthly and weekly. Increasing the sampling frequency did not improve interannual biases (not showed) since a majority of the new samples were taken in low flow conditions, thus bringing no “new relevant information” about the C-Q relationship.

Error dispersions (both for annual and interannual values; Figure 5) improved when sampling frequency increased for datasets characterized by highly variable discharge and concentration ($W_{2\%} > 20\%$ and $b_{50sup} > 1.4$; e.g. Paria River in Leesferry, or Pecos River in Santa Rosa). For datasets with low hydrological variability ($W_{2\%} < 20\%$), the investigated range of sampling frequency had no impact on biases and dispersions. In summary, the DC method can be used at a monthly frequency for datasets with low variability and at a bi-monthly frequency for datasets with high variability. Increasing from bi-monthly to weekly sampling did not significantly improve results. Similar conclusions were drawn for the regression methods (IRC*, SRC50*, HSM). For these methods, significant impact of the sampling frequency was detected only for sampling intervals of 5 days or less (Raymond *et al.*, submitted).

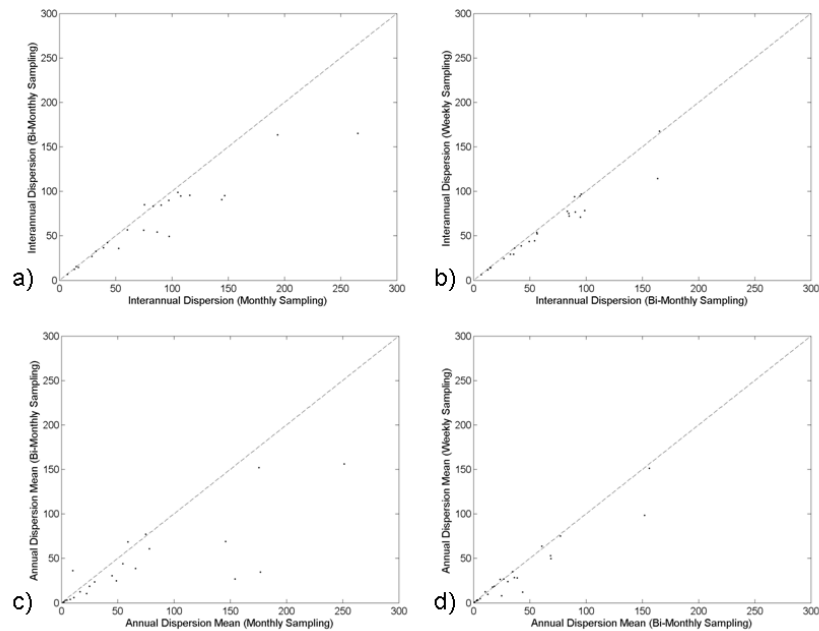


Figure 5: Interannual dispersion (all datasets) for: a) monthly (x-axis) vs. bi-monthly (y-axis) sampling; b) bi-monthly (x-axis) vs. weekly (y-axis) sampling and mean of annual dispersion (all datasets) for: c) monthly (x-axis) vs. bi-monthly (y-axis) sampling; d) bi-monthly (x-axis) vs. weekly (y-axis) sampling

V- Conclusion

The assessment of pollutant fluxes generates uncertainties depending on sampling frequency, constituents and the characteristics of the station. The high variability of suspended particulate matter makes it one of the most difficult to estimate. The methods tested in literature exhibit large uncertainties for this parameter. This study aims at assessing and comparing the performance of an innovative method (named the DC method) developed by Mailhot *et al.* (2008). This approach is based on the idea that pollutant concentration is a random variable described by a statistical distribution with parameters which can be defined as a function of covariates such as flow and calendar days. This approach was tested on 25 datasets (about 250 stations-years) which cover a wide range of hydrological conditions. The DC method was compared with four commonly used load estimation methods.

Results showed that the DC method is, for a monthly sampling frequency, an efficient method to estimate the flux of pollutants. Estimates were unbiased ($-10\% < \text{bias} < +10\%$) and accurate (mean of annual dispersion $< 60\%$) for less variable conditions ($W_{2\%} < 15\%$ and $b_{50\text{sup}} < 0.8$). Above these thresholds, the quality of the estimates decreased, but remained better than with the other tested methods, except for HSM. With the HSM method, performances were similar or better than with the DC method for $W_{2\%} < 20\%$. For $W_{2\%} > 20\%$, despite relative inaccuracies, the DC method remained the most efficient estimation method.

Increasing the sampling frequency did not improve the biases on estimated load values, but reduced the dispersion of errors for stations exhibiting high variability in terms of hydrology and concentrations. The impact of sampling frequency is limited because increasing sampling frequency from monthly to bi-monthly to weekly sampling does not provide additional information on extreme flow conditions.

The selection criterion, based on maximum concentration and discharge (C_m and Q_m), yielded good results. Future research should consider developing a more formal approach to this problem. Nevertheless, due to its level of performance, the DC method is thus recommended as the most accurate method for monthly sampling.

Acknowledgements

This paper greatly benefited from the use of the Lake Erie tributaries dataset, Ohio Tributary Monitoring Program (National Center for Water Quality Research, Heidelberg College, Ohio, USA) and the USGS dataset (<http://water.usgs.gov/owq/data.html>). Sébastien Raymond was the recipient of a short-term research scholarship from the *Fonds québécois de recherche sur la nature et les technologies* (FQRNT). The authors also thank Valérie Garant for correcting and editing the manuscript.

Bibliography

- Beale EML. 1962. Some uses of computers in operational research. *Industrielle Organisation* **31**: 51–52.
- Bustillo V. 2005. Biogéochimie et hydroclimatologie appliquées à l'aménagement des bassins fluviaux .PhD Thesis, INP Toulouse, 232 p+annexes .
- Cohn T. 1995. "Recent Advances in Statistical Methods for the Estimation of Sediment and Nutrient Transport in Rivers," chapter 21 in *Contributions in Hydrology, US National Report to the IUGG*, pp. 1117-1124.
- Cohn TA, DeLong LL, Gilroy EJ, Hirsch RM, Wells DK. 1989. Estimating constituent loads. *Water Resources Research* **25**: 937–942.
- Cooper DM, Watts CD. 2002. A comparison of river load estimation techniques: application to dissolved organic carbon. *Environmetrics* **13**: 733–750. DOI: 10.1002/env.525.
- Dolan D, Yui K, Geist R. 1981. Evaluation of river load estimation methods for total phosphorus. *Journal of Great Lakes research* **7**, 207-124.
- Eckhardt K. 2005. How to construct recursive digital filters for baseflow separation. *Hydrological Processes*. **19**, 507-515.
- Ferguson R.I. 1986. River loads underestimated by rating curves. *Water Resources Research*. **22**: 74-76.
- Ferguson RI. 1987. Accuracy and precision of methods for estimating river loads. *Earth Surface Processes and Landforms* **12**: 95–104. DOI: 10.1002/esp.3290120111.

- Mailhot A, Rousseau AN, Talbot G, Gagnon P, Quilbé R. 2008. A framework to estimate sediment loads using distributions with covariates: Beaurivage River watershed (Québec, Canada). *Hydrological Processes* n°22: 4971-4985
- Moatar F, Meybeck M. 2005. Compared performances of different algorithms for estimating annual nutrient loads discharged by the eutrophic River Loire. *Hydrological Processes* **19**: 429–444. DOI: 10.1002/hyp.5541.
- Moatar F, Person G, Meybeck M, Coynel A, Etcheber H, Crouzet Ph. 2006. The influence of contrasting suspended particulate matter transport regimes on the bias and precision of flux estimates. *Science of the Total Environment*. 370 : 515-531.
- Meybeck M, Moatar F. 2010. Daily variability of river concentrations and fluxes: Indicators and typologies based on the segmentation-truncation of the rating curve. *Hydrological Processes*. Accepted.
- Moatar F, Meybeck M, Raymond S. 2010. Discrepancies between the duration of material fluxes (suspended particulate matter, total dissolved solids and nutrient) and river flow: parameterization and application to flux uncertainties. *Hydrological Processes*. Accepted.
- Philipps JM, Webb BW, Walling DE, Leeks GJL. 1999. Estimating the suspended sediment load of rivers in the LOIS study area using infrequent samples. *Hydrological Processes*. 13:1035-1050.
- Preston SD, Bierman VJ, Silliman SE. 1989. An evaluation of methods for the estimation of tributary mass loads. *Water Resources Research*. 25 (6), 1379-1389.
- Quilbé R, Rousseau AN, Duchemin M, Poulin A, Gangbazo G, Villeneuve JP. 2006. Selecting a calculation method to estimate sediment and nutrient loads in streams: application to the Beaurivage River (Québec, Canada). *Journal of Hydrology*. **326**, 295-310.
- Raymond S, Moatar F, Meybeck M, Bustillo V. 2010. Optimal methods for annual riverine flux reporting from infrequent sampling. *Journal of Hydrology*. (submitted).
- Rekolainen S, Posch M, Kamari J, Ekholm P. 1991. Evaluation of the accuracy and precision of annual phosphorus load estimates from two agricultural basins in Finland. *Journal of Hydrology* **128**: 237–255. DOI: 10.1016/0022-1694(91)90140-D.
- Salles C, Tournoud MG, Chu Y. 2008. Estimating nutrient and sediment loads in a small Mediterranean river. *Hydrological Processes* **22**: 242–253. DOI: 10.1002/hyp.6580.
- Schwartz SS, Naiman DQ. 1999. Bias and variance of planning level estimates of pollutant loads. *Water Resources Research*. **35**(11): 3475–3487. DOI: 10.1029/1999WR900107.
- Walling DE. 1974. Suspended sediment and solute yields from a small catchment prior to urbanization. In *Fluvial processes in instrumented watersheds*, Gregory KJ, Walling DE (eds). *Institute of British geographers special publication* **6**: 169–192.
- Walling DE. 1977. Assessing the accuracy of suspended sediment rating curves for a small basin. *Water Resources Research*. 12 :1869-94
- Walling DE, Webb BW. 1981. The reliability of suspended sediment load data, erosion and sediment transport measurement, *Int. Assoc. Hydrol. Sci. Publ.* 174. 337-350
- Walling DE, Webb BW. 1988. The reliability of rating curve estimates of suspended yield: some further comments, sediments budgets. *Proceedings of the Porto Alegre Symposium, IAHS Publication* no. 174, pp. 337-35.



Sébastien RAYMOND

Incertitudes des flux transportés par les rivières (Matière en suspension, nutriments, sels dissous)



Vers un système expert d'optimisation des méthodes de calcul

Résumé

L'originalité de la thèse est de considérer des catégories de matériaux très divers (matières en suspension, nutriments dissous et totaux, ions dissous) pour des bassins couvrant une grande gamme de variabilité hydrologique (2000 années-stations de concentrations et débits journaliers en France, Europe et Etats-Unis pour des tailles de 600km² à 1 000 000 km²) et en testant 9 méthodes de calcul des flux innovantes ou couramment utilisées.

Pour chaque méthode de calcul, la comparaison des flux annuels estimés à partir des suivis discrets et des flux annuels de référence permet d'évaluer les incertitudes en termes de biais et d'imprécisions. Ces incertitudes ont pu être étudiées en lien avec la variabilité hydrologique, hydrochimique et sédimentologique des matériaux.

Les résultats de la thèse sont donc de deux ordres : (1) fondamental, avec la mise en relation des incertitudes avec les deux facteurs de contrôle $-W_{2\%}$ et b_{50sup} qui caractérisent les variabilités des débits et des concentrations, (2) appliqué, avec l'optimisation des suivis en terme d'intervalle d'échantillonnage et de durée de calcul des flux et la détermination des incertitudes sur les populations de flux déjà publiées.

Résumé en anglais

The originality of the thesis is to consider various materials (suspended particulate matter, total and dissolved nutrients, total dissolved solids) for basins which cover a wide range of hydrological variability (2000 stations-years of daily concentrations and discharge in France, Europe and United-States for size of 600 km² to 1 000 000 km²) and for 9 innovative or commonly used flux calculation methods.

For each calculation method, the comparison of annual fluxes estimated from discrete surveys with reference fluxes enables to assess uncertainties in terms of bias and imprecision. These uncertainties have been studied in relation to hydrological, hydrochemical and sedimentological variability,

The results of the thesis are twofold: (1) fundamental, linking uncertainties with two control factors – $W_{2\%}$ et b_{50sup} – which characterize the discharge and concentration variability, (2) applied, with the optimization of surveys function of sampling interval, duration of flux calculation and determination of uncertainties on the populations of fluxes already published.