

Emissions de N₂O et CH₄ dans le réseau hydrographique de la Seine : Mesure et modélisation

Florent Toche^{1*}, Gilles Billen¹, Josette Garnier¹, Guillaume Vilain¹

¹UMR Sisyphe 7619, Université P. et M. Curie – Paris 6, BP 105, Tour 56-55, Etage 4, 4
Place Jussieu, 75005 Paris, France

*florent.toche@upmc.fr

Résumé

Face à l'agriculture intensive qu'on y pratique et à l'importance de l'agglomération parisienne, le réseau hydrographique de la Seine et son bassin versant de 75 000 km², sont soumis à des tensions environnementales particulièrement exacerbées. Notamment, l'agriculture intensive est responsable de pertes importantes de nitrates vers les rivières et les nappes. Une partie de ces nitrates est transformée par l'activité microbienne en protoxyde d'azote, ou oxyde nitreux (N₂O). D'autre part, la décomposition de la matière organique accumulée dans les sédiments des zones stagnantes du réseau hydrographique, ainsi que l'activité digestive des ruminants sont responsables de l'émission d'un autre gaz à effet de serre : le méthane (CH₄).

En vue d'établir un bilan chiffré des flux de N₂O et CH₄ sur l'ensemble du bassin de la Seine et de son réseau hydrographique, on a procédé à l'analyse de ces deux gaz dissous dans l'eau lors de diverses campagnes d'échantillonnage. La base de données ainsi constituée a permis d'estimer les quantités de N₂O et de CH₄ émises par le réseau hydrographique et d'en observer la saisonnalité. Cette estimation de l'émission de gaz à effet de serre par le réseau hydrographique a été comparée à celle des sols du bassin versant et de l'élevage, évaluée quand à elle par diverses méthodes à partir des données statistiques agricoles rassemblées dans l'applicatif PresHume.

Le modèle Sénèque/RiverStrahler permet de décrire le fonctionnement biogéochimique de l'ensemble du réseau hydrographique, au pas de temps décadaire, en se basant sur une représentation simplifiée de chaque sous-bassin par un schéma régulier de confluences (ordre de Strahler) et sur une description des axes par km de rivières. Plusieurs modifications ont été apportées à ce modèle pour lui permettre de prendre en compte les variables N₂O et CH₄, leurs apports diffus et ponctuels, leurs échanges à travers l'interface eau/atmosphère et leurs transformations dans la phase benthique du réseau hydrographique. Les premiers résultats obtenus à l'échelle de l'ensemble du réseau hydrographique, mais aussi à des échelles plus restreintes, quoiqu'encore très préliminaires sont présentés ici.

1. Introduction

L'oxyde nitreux (N₂O) et le méthane (CH₄) sont des gaz à effet de serre dont l'effet à concentration égale est bien plus important que celui du CO₂ (respectivement d'un facteur 310 et 21), ce qui explique leur contribution non négligeable au réchauffement climatique global, même si leur concentration dans l'atmosphère est moindre que celle du CO₂. En France, on estime que le secteur agricole est responsable d'environ 20% des émissions de gaz à effet de serre, dont 56% à cause des émissions de N₂O et 33% de CH₄ (CITEPA, 2008). Le bassin de la Seine, cas exemplaire d'un bassin fortement anthropisé, est le siège d'une agriculture très productive autour d'une mégapole parmi les plus peuplées d'Europe entraînant de fortes perturbations du cycle de l'azote. L'activité agricole est responsable de la perte d'une grande quantité de nitrates vers le sol, les rivières et les nappes. Une partie de ces nitrates est transformée en N₂O par les processus de nitrification et de dénitrification dans l'ensemble du réseau hydrographique ainsi que dans les sols agricoles. Le CH₄ quant à lui est le produit de la décomposition de la matière organique accumulée dans les sédiments des zones stagnantes du réseau hydrographique, mais aussi de l'activité digestive des ruminants.

Les travaux menés au cours de l'année 2008, s'appuyant sur les observations et les résultats des travaux menés en 2006 et 2007 sur les mécanismes de production du N₂O, ont permis d'établir un premier bilan chiffré des émissions à l'échelle du bassin : i) à l'interface colonne d'eau / atmosphère, en établissant un flux de ventilation dépendant du coefficient de vitesse de transfert de gaz ; ii) par les sols agricoles pour le N₂O (Garnier et al, 2008) ; iii) et par le cheptel pour le CH₄.

D'autre part, afin de prendre en compte de façon plus précise l'ensemble du fonctionnement biogéochimique du réseau hydrographique de la Seine, nous avons modifié le modèle SENEQUE – Riverstrahler, pour y ajouter les variables N₂O et CH₄, leurs apports diffus et ponctuels, leurs mécanismes de production au sein de la phase benthique et de la colonne d'eau, ainsi que leur ventilation. Nous présenterons ici les premiers résultats, encore tout à fait préliminaires de ce modèle modifié.

2. Base de données, résultats, bilan chiffré

2.1 Campagnes Snapshots

Des prélèvements ont été effectués à l'échelle du Bassin de la Seine en périodes hivernale et estivale en 2006 et 2007, en 70 à 80 stations choisies pour être représentatives de l'ensemble des ordres des rivières (de 1 à 7) et de l'occupation des sols (Figure 1).

Ces stations sont réparties sur les bassins de la Marne, de l'Oise, de l'Eure, de l'Yonne et de Seine Amont, ainsi que sur les grands axes de ces rivières et sur la Basse Seine, de Paris à Poses. Outre les prélèvements à des périodes clé à l'échelle du bassin, un échantillonnage mensuel a été réalisé sur le bassin du Grand Morin et à l'exutoire de la Marne pour appréhender les variations saisonnières de manière plus fine.

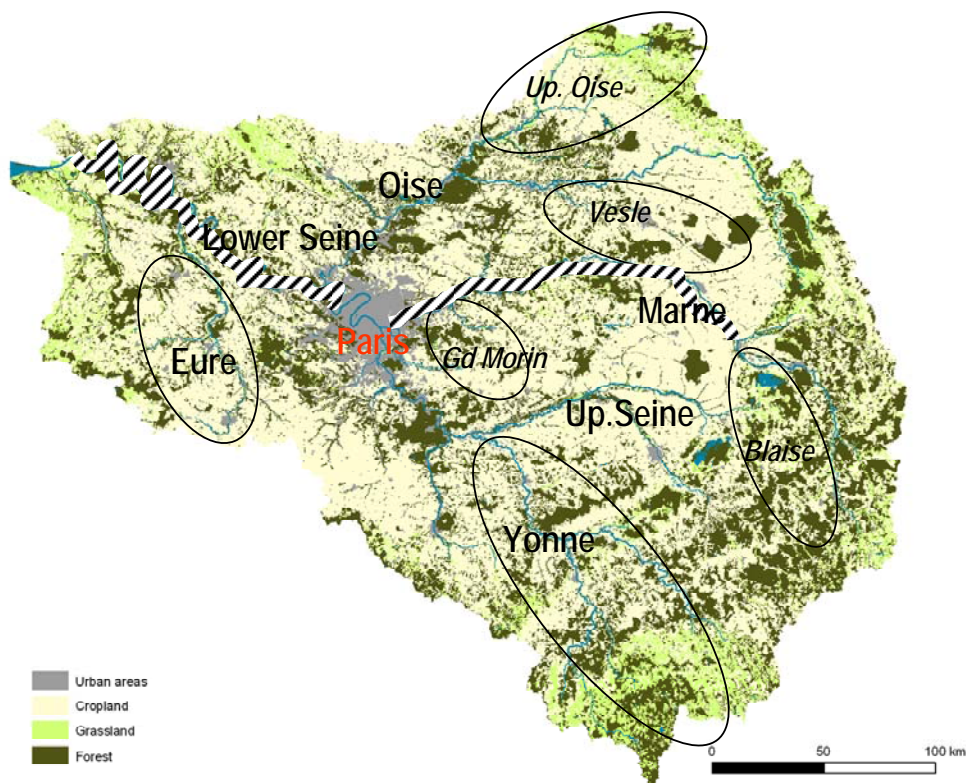


Figure 1. Zones échantillonnées dans le réseau hydrographique de la Seine

2.1.1 Données relatives au N_2O

La figure 2 synthétise la variabilité des mesures de concentration de N_2O des rivières d'ordre 1 à ordre 6 telles qu'observée sur 80 stations dans l'ensemble du réseau hydrographique, à deux saisons d'échantillonnage. Les concentrations observées sont toujours significativement supérieures à la saturation par rapport à la concentration atmosphérique. De l'ordre 1 à l'ordre 4, on observe une diminution progressive des concentrations mesurées, puis une hausse considérable sur les grands axes (ordres 7 et 8).

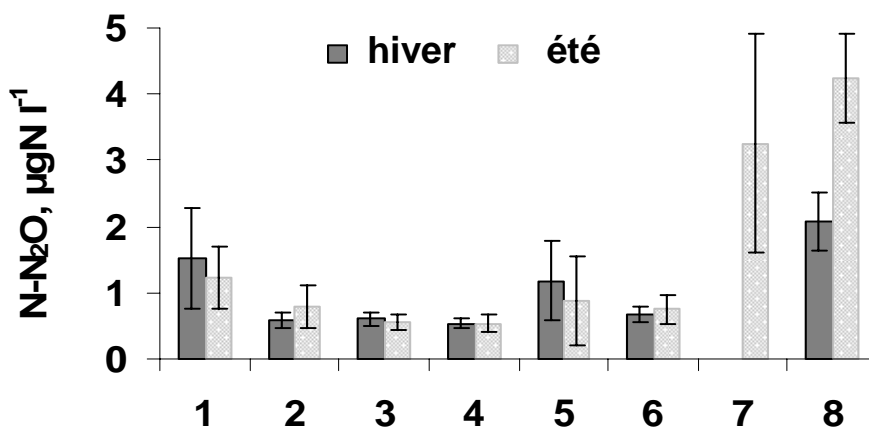


Figure 2. Teneurs moyennes en N_2O observées sur 80 cours d'eau échantillonnés en été et en hiver en fonction de l'ordre

2.1.2 Données relatives au CH₄

Suite à deux sessions d'analyses au chromatographe en phase gazeuse menées à l'Université de Bordeaux 1, au sein du laboratoire EPOC, grâce à l'aide précieuse de Ms. Gwenaël Abril et Dominique Poirier, nous avons collecté des données sur 180 prélèvements, faisant partie de 13 campagnes snapshots réparties de 2007 à 2009, sur 72 sites différents. Cela nous renseigne sur les concentrations en méthane du réseau hydrographique de la Seine des ordres 1 à 7 tout au long de l'année.

La variabilité des concentrations en méthane est sensiblement plus importante que celle des concentrations en N₂O, surtout aux petits ordres. Un effet saisonnier apparaît clairement, les valeurs les plus élevées s'observant surtout en été. Les mesures sur le bassin de l'Eure (Figure 4) montrent bien cette saisonnalité.

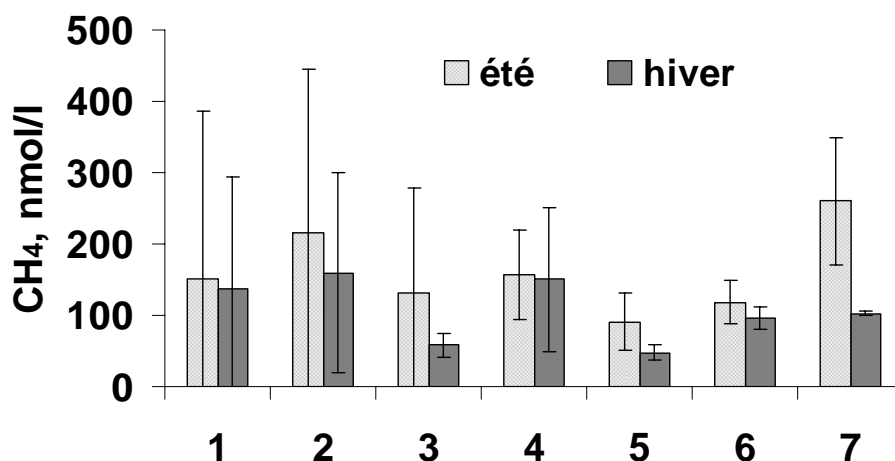


Figure 3. Teneurs moyennes en CH₄ observées sur 80 cours d'eau échantillonnés en été et en hiver en fonction de l'ordre

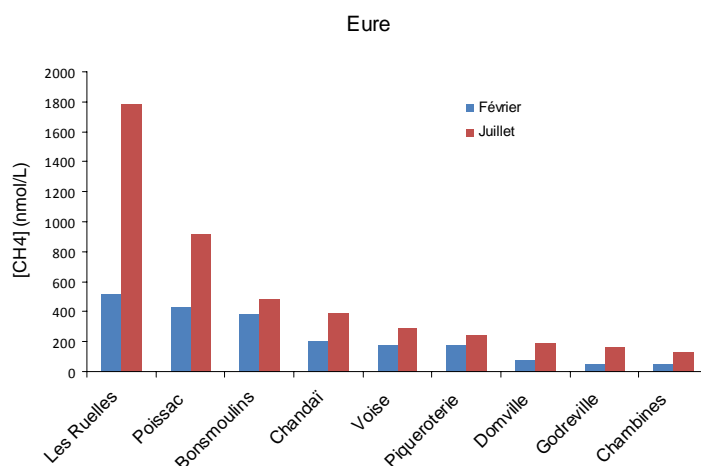


Figure 4. Profil de la concentration en CH₄ dans l'Eure en février et Juillet

2.2 Evaluation des émissions

A travers tous les profils observés, aussi bien en CH₄ qu'en N₂O, que la plupart des concentrations en gaz dissous sont bien supérieures à la concentration à saturation. Ceci implique l'existence d'un flux d'émission de ces gaz dirigé de la colonne d'eau vers l'atmosphère à travers l'interface eau-air. Afin de donner une première évaluation de ces émissions par l'ensemble du réseau hydrographique de la Seine, nous allons tenter d'évaluer l'importance de ces flux.

2.2.1 Emissions depuis le réseau hydrographique : Ventilation et vitesse de transfert de gaz

Notre analyse s'appuie sur la littérature concernant le dégazage de CO₂ en milieu marin notamment, ainsi que sur celle, plus ancienne, concernant les processus de ré-aération des cours d'eau. Il s'agit de développer un modèle général des processus de ventilation responsables des transferts de gaz à l'interface air-eau.

Suivant les travaux de Raymond & Cole (2001) et Borges et al. (2004), le flux F d'un gaz g peut être exprimé en fonction de sa sursaturation dans l'eau, ainsi que d'une constante de transfert, k.

$$F = k_g ([G] - [G]_{eq})$$

Avec :

F, ($\mu\text{gN}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) : Flux de gaz

K_g, ($\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$) : vitesse de transfert propre à chaque gaz

[G], ($\mu\text{gN}\cdot\text{L}^{-1}$) : concentration effective du gaz dans l'eau

[G]_{eq}, ($\mu\text{gN}\cdot\text{L}^{-1}$) : valeur théorique de concentration du gaz à l'équilibre avec l'atmosphère.

La concentration à l'équilibre (saturation par rapport à la concentration dans l'atmosphère) dépend de la température. Les données de Weiss & Price (1980) sur la solubilité des gaz dans l'eau permettent de déterminer cette valeur de saturation pour une concentration en N₂O dans l'atmosphère de 310 ppb (conc moyenne actuelle) :

$$[\text{N}_2\text{O}]_{eq} \text{ (en } \mu\text{gN/l)} = 0.0002 \text{ T}^2 - 0.0167 \text{ T} + 0.5038 \quad (\text{à salinité zéro})$$

De même pour le méthane, la concentration à saturation, à une pression partielle de 1.7 μatm (teneur actuelle selon Guérin et al., 2006, 2008):

$$[\text{CH}_4]_{eq} \text{ (en } \mu\text{mol/l)} = 2 \cdot 10^{-06} \text{ T}^2 - 0.0002 \text{ T} + 0.006$$

où T la température en degrés Celsius

Concernant l'expression de la vitesse de transfert de gaz k_g, nous nous sommes appuyés sur les travaux de Wanninkhof (1992), et de Borges (2004) qui montrent que la vitesse de transfert est proportionnelle à l'inverse de la racine carrée du nombre de Schmidt, et de la racine carrée de la vitesse du courant sur la profondeur de la colonne d'eau.

Le nombre de Schmidt (Sc) est un nombre sans dimension qui représente le rapport entre la diffusivité de quantité de mouvement (appelée viscosité cinématique) et la diffusivité massique. Il est utilisé pour quantifier les écoulements de fluides dans lesquels interviennent simultanément viscosité et transfert de matière. Il est propre à chaque gaz et s'exprime empiriquement en fonction de la température (en °C).

$$\begin{aligned} \text{Sc}_{\text{N}_2\text{O}} &= 2056 - 137 \cdot \text{T} + 4.317 \cdot \text{T}^2 - 0,05435 \cdot \text{T}^3 \\ \text{Sc}_{\text{CH}_4} &= 1897,8 - 114,28 \cdot \text{T} + 3,2902 \cdot \text{T}^2 - 0,039061 \cdot \text{T}^3 \end{aligned}$$

Programme PIREN-Seine : Bilan et Modélisation des émissions de N₂O et CH₄ dans le bassin de la Seine
 Nous avons, selon Borges, en négligeant l'effet du vent :

$$k_{600} = 1,719 (v / d)^{0,5}$$

D'où, en corrigeant la valeur du nombre de Schmidt pour le N₂O et le CH₄ par rapport à celle du CO₂ en conditions standard :

$$k = 1,719 ((600 * v) / (Sc * d))^{0,5}$$

Avec :

$k_{600} (m.h^{-1})$: vitesse de transfert en conditions standard (lorsque $Sc = 600$)

$v (m.s^{-1})$: vitesse du courant

$d (m)$: profondeur de la colonne d'eau

Une série de mesure directe de l'évolution sur une courte distance de la concentration en N₂O dans de petits ruisseaux sortis de sources ou de drains permet de valider ces estimations. Les relations décrites ci-dessus permettent en effet de simuler de façon très satisfaisante la décroissance observée du N₂O au cours du trajet des masses d'eau au sortir de leur source.

Nous pouvons alors confronter des simulations de diminution de la concentration de gaz dans l'eau à des points observés. (figure 5).

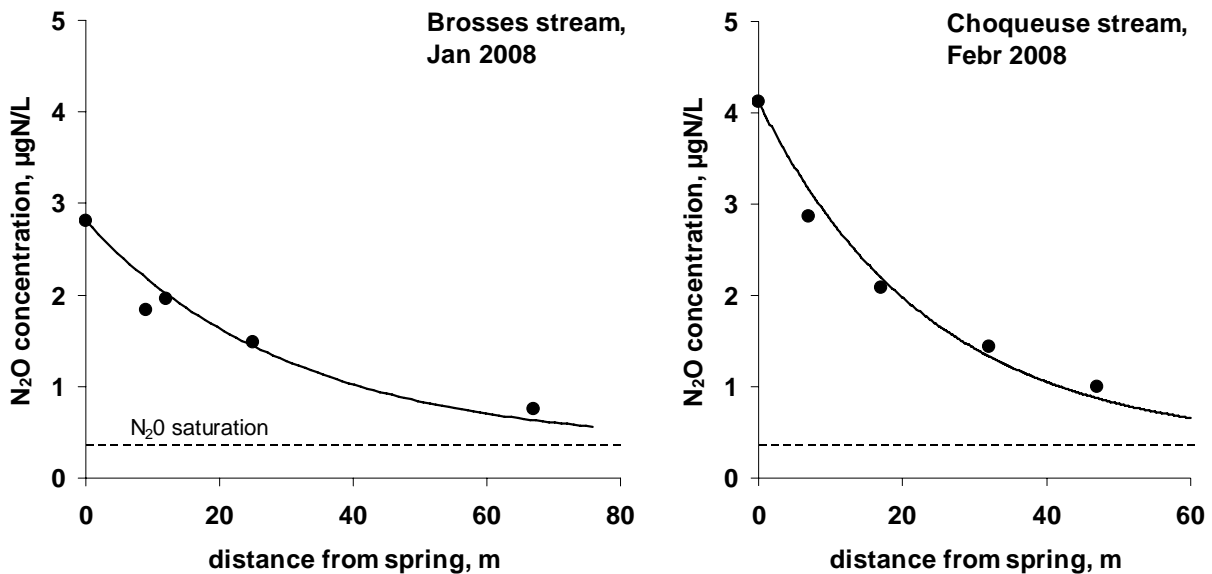


Figure 5 : Dégazage observé de N₂O à l'aval de sorties de drains de deux rivières de la région de la Brie. Les courbes représentent les simulations avec un k_{N_2O} de 0.36 (gauche) et 0.12 (droite) – Garnier et al. 2008

2.2.2 Emissions de N₂O et de CH₄ par le réseau hydrographique

En généralisant l'approche décrite ci-dessus à l'ensemble du réseau hydrographique, il est possible d'estimer la ventilation de CH₄ et de N₂O par la surface totale de cours d'eau de chaque ordre compte tenu

- (i) de la sursaturation moyenne observée (voir fig. 2 et 3)
- (ii) de la surface totale de cours d'eau de chaque ordre
- (iii) de la valeur de la vitesse de transfert correspondant aux conditions d'écoulement de chaque ordre à

Le détail des estimations hydrologiques et morphologiques est donné dans le tableau 1.

Tableau 1. Caractéristiques hydrologiques et morphologiques des cours d'eau des différents ordres du réseau de la Seine et valeurs correspondantes du coefficient de ventilation du N₂O (Garnier et al., in press)

ordre	nb trib	SBV, km ²	pente, m/m	long, km	larg, m	surf, km ²	Hiver (Qsp=10 l/s/km ² , 5°C)				Eté (Qsp=5 l/s/km ² , 20°C)			
							Q, m ³ /s	prof, m	v, m/s	kN ₂ O, m/h	Q, m ³ /s	prof, m	v, m/s	kN ₂ O, m/h
1	4692	6.1	0.0162	2.0	1.9	18.4	0.06	0.09	0.34	0.21	0.02	0.04	0.21	0.37
2	1114	32.4	0.0082	4.6	4.5	23.0	0.3	0.19	0.39	0.16	0.10	0.09	0.24	0.28
3	256	153.5	0.0041	12.5	9.8	31.4	1.5	0.36	0.43	0.12	0.46	0.18	0.27	0.21
4	54	742.5	0.0019	32.3	21.6	37.7	7.4	0.74	0.47	0.09	2.23	0.36	0.29	0.15
5	16	2892.7	0.0009	65.6	42.7	44.8	28.9	1.37	0.49	0.07	8.68	0.67	0.31	0.12
6	6	9169.5	0.0006	137.0	76.3	62.7	91.7	3.00	0.40	0.04	27.51	3.00	0.12	0.03
7	2	23884.4	0.0007	93.0	122.3	22.7	238.8	3.50	0.56	0.04	71.65	3.50	0.17	0.04
8	1	66453.9	0.0005	250.0	168.2	42.1	664.5	4.71	0.84	0.05	199.36	4.00	0.30	0.05

Ces calculs conduisent à estimer les émissions de N₂O et de CH₄ par le réseau hydrographique respectivement à 100 - 200 10³ kgN-N₂O. an⁻¹ et à 300 – 400 10³ kg CH₄ an⁻¹.

La plus grande partie de ces émissions a lieu au niveau des petits ordres de cours d'eau, qui représentent la plus grande surface au miroir. Ces émissions sont en grande partie constituées par la ventilation différée de gaz produits dans les sols et exportés sous forme dissoute vers les cours d'eau. Au contraire, les émissions se qui ont lieu dans les grands ordres représentent la ventilation de gaz produits par les processus se déroulant dans le réseau hydrographique lui-même.

2.2.3 Emissions de CH₄ du cheptel et de N₂O depuis les sols agricoles

Afin d'établir un bilan global des émissions de CH₄ et de N₂O dans le bassin de la Seine, il reste à estimer la contribution de la composante terrestre.

En ce qui concerne les émissions de N₂O par les différents types d'usage du sol dans le bassin, une estimation a été réalisée selon deux méthodes détaillées dans le rapport PIREN de 2007 et dans une publication sous presse (Garnier et al., in press). A partir d'une revue de la littérature sur les émissions spécifiques selon les divers usages du sol rencontrés dans le bassin de la Seine, on peut estimer les émissions directes des sols agricoles à 8 500-17 000 10³ kgN-N₂O.an⁻¹. D'autre part, l'application du modèle DNDC avec les conditions météorologiques de 2000 (Butterbach-Bahl, pers. comm, Garnier et al. in press) fournit le chiffre de 6 200 10³ kgN-N₂O. an⁻¹

En ce qui concerne les émissions de méthane, il est reconnu que les missions par le bétail, et tout particulièrement les ruminants, constitue le poste principal des émissions agricoles. Les productions de méthane par les animaux d'élevage trouvées dans la littérature sont rassemblées dans le tableau 2

Tableau 2 : Emissions de méthane pour les différents animaux d'élevage

Auteur	Année	Emissions							Unité par tête
		Vache laitière	Bovins en croissance	Ovins	Caprins	Chevaux	Porcins	Volaille	
Sauvant, D	1993	90	65	8	8	18	1	<0.1	kg/an
Crutzen et al. (fao)	1986	55		8	5	18	1.5		kg/an
Dammgen et al.	2002	96-111							kg/an
Lockyer & Jarvis	1995			14.2					g/jour
				11.3					g/jour
				7.7					g/jour
				18.7					g/jour
				15					g/jour
				16.7				g/jour	

L'application de ces coefficients à l'inventaire du cheptel présent dans le bassin de la Seine, permet d'estimer l'émission de méthane à 124 000 10³ kg CH₄ an⁻¹.

2.3 Bilan final

Les estimations présentées ci-dessus, permettent de confronter les émissions annuelles de CH₄ et de N₂O émises par le réseau hydrographique aux émissions par le cheptel et les sols. Le tableau 3 les réunit, puis présente une estimation de la quantité de CO₂ équivalente en termes de potentiel d'effet de serre.

Tableau 3 : Bilan des émissions de CH₄ et de N₂O par l'agriculture dans le bassin de la Seine

	Emissions de Méthane		Emissions d'Oxyde Nitreux		
	Par le réseau hydrographique	Par l'élevage	Par le réseau hydrographique	Par les sols, sur base de coefficients d'émission de la littérature	Par les sols, modèle DNDC
	10 ³ kgCH ₄ .an ⁻¹	10 ³ kgCH ₄ .an ⁻¹	10 ³ kgN ₂ O.an ⁻¹	10 ³ kgN ₂ O.an ⁻¹	10 ³ kgN ₂ O.an ⁻¹
	370	124000	150	16600	6200
<i>Total du bassin de la Seine</i>	<i>≈120 000 tCH₄/an soit 2 800 000 tCO₂/an</i>		<i>≈ 12 000 tN- N₂O/an soit 1 500 000 tCO₂</i>		

Remarquons que ce bilan ne prend pas en compte les émissions de gaz à effet de serre liées aux processus dans les zones humides riveraines des cours d'eau, sur lesquelles une attention plus grande devra être portée.

3. Modélisation

Notre objectif à terme est de simuler l'ensemble du fonctionnement biogéochimique du bassin versant (en ce compris ses émissions de GES) dans le modèle SENEQUE. Pour ce qui est de la partie terrestre du bassin, cela passera par l'intégration de modules représentant les processus dans les sols, comme décrit dans le rapport PIREN 2007 (Billen et al., 2008). En ce qui concerne le réseau hydrographique, nous avons dès à présent intégré les variables N₂O et CH₄ (ainsi que les nitrites NO₂⁻) comme variable dans Sèneque et inclus la description des apports du bassin au cours d'eau et les processus affectant N₂O et CH₄ dans la colonne d'eau et le benthos. Nous décrivons ici la logique de cette représentation et les premiers résultats, encore préliminaires, auxquels ils donnent lieu.

3.1 Apports diffus et ponctuels

Conformément à la logique qui préside à la représentation des apports diffus dans SENEQUE, un fichier (ussol.cle) affecte à chaque classe d'usage du sol une concentration sous-racinaire et phréatique moyenne en N₂O et CH₄. A ce stade, ces concentrations sont définies empiriquement soit à partir des surveys dont nous disposons dans les petits cours d'eau d'ordre 1 (quoique, comme on l'a vu, une certaine ventilation a lieu très rapidement dans ces cours d'eau), soit à partir de la mesure directe des teneurs en N₂O et CH₄ dans les puits ou piézomètres.

En ce qui concerne le N₂O, les mesures révèlent une concentration significativement plus élevée dans les sols agricoles que dans les sols forestiers. Pour les essais de modélisation montrés plus loin, nous en avons fixé les teneurs à 2.25 et 0.8 µgN-N₂O/l respectivement.

En l'absence d'information en ce qui concerne le méthane, nous avons un peu arbitrairement affecté une concentration de 0.3 µmol/l aux eaux sous-racinaires et phréatiques de toutes les classes d'usage du sol. Ce point devra être vérifié.

En ce qui concerne les apports ponctuels, nous avons émis l'hypothèse suivante. Les effluents domestiques ou industriels font l'objet de divers traitements dont certains sont producteurs de N₂O et de CH₄, mais sont ensuite fortement ventilés. Par conséquent, dans un souci de simplification, nous admettrons dans le modèle que les concentrations de ces deux gaz dans les effluents ponctuels sont à saturation, indépendamment des processus liés aux traitements avant rejet. En revanche, les eaux usées sont chargées en nutriments et en matière organique peuvent bien entendu induire dans les cours d'eau récepteurs une production de ces deux gaz, dans la zone benthique ou dans la colonne d'eau.

Ici aussi, des mesures directe de teneur en N₂O et CH₄, d'effluents urbains après traitement permettra d'affiner cette approche.

3.2 Processus intra réseau

3.2.1. Ventilation

Outre le processus de ventilation à l'interface à l'interface air-eau dont la représentation cinétique est décrite plus haut, nous avons également considéré l'effet des chutes d'eau aux barrages, en nous appuyant sur les travaux de Even (1995) à propos des formules de réoxygénation aux barrages en écoulement noyé et dénoyé.

3.2.2. Cycle de l'azote

Parmi les processus intra réseau hydrographique, SENEQUE décrivait doré et déjà les processus liés à l'activité des bactéries nitrifiantes et dénitrifiantes, sans qu'aucun processus de formation de N₂O soit représenté, et sans rendre possible la simulation des concentrations en nitrites. En effet, les bactéries nitrosantes étaient représentées comme seules responsables du processus de nitrification, de NH₄⁺ à NO₃⁻, en ignorant le passage par NO₂⁻ et le rôle des bactéries nitratantes.

Le nouveau schéma réactionnel dans la colonne d'eau (Figure 6) décrit maintenant séparément la cinétique des bactéries nitrosantes et nitratantes, comme il avait déjà été fait pour la Basse Seine (Garnier et al., 2007), en distinguant les étapes de formation de nitrites et de nitrates, et en envisageant la production de N₂O par nitrification dans le cas où la concentration en oxygène passe en dessous d'un seuil critique et où les nitrites sont utilisés comme accepteurs d'électrons pour l'oxydation de l'ammonium. En ce qui concerne la dénitrification, on se contente de définir une fraction du flux d'électrons issus de l'oxydation de la matière organique absorbée par la réduction des nitrates en N₂O par rapport à la réduction jusqu'au stade N₂. Cette fraction a été fixée à 1%, sans prendre en compte à ce stade son éventuel contrôle par la teneur en oxygène du milieu. La même fraction est utilisée dans la phase benthique pour calculer la production de N₂O par les sédiments à partir de la dénitrification benthique déjà calculée par SENEQUE (Thouvenot et al., 2008).

Ceci conduit aux cinétiques suivantes :

Activité nitrosante (NH₄ oxydation) et **nitratante** (NO₂ oxydation) :

Nitros = munitmax / Ynit * mich(NH₄, kNH₄nit) * mich(OXY, kO₂nit) * NIT

Nitrat = munitmax / Ynat * mich(NO₂, kNO₂nat) * mich(NO₂, kO₂nat) * NAT

Production de N₂O par la nitrification

si OXY < kO₂nat

Nitrosbis = munitmax / Ynit / fbis * mich(NH₄, kNH₄nit) * mich(NO₂, kNO₂nat) * mich(O₂, kO₂nit) * NIT

cad que pour à faible conc en oxygène (et on décide que le critère est la constante de demi-saturation des bactéries nitratantes kO₂nat), les nitrites sont utilisés comme accepteur d'électrons pour l'oxydation de l'ammonium, avec formation de N₂O. Il faut néanmoins aussi de l'oxygène pour que le processus soit possible. La vitesse maximale du processus est tempérée par le facteur fbis, à paramétrer.

Production de N₂O par la dénitrification

La dénitrification est estimée comme précédemment par l'excédent de flux d'électron issus de la dégradation hétérotrophe de la matière organique par rapport à la disponibilité en oxygène :

If DOXY < 0 and -DOXY > OXY / st Then

denit = (Actorg - (OXY + Rea + phot)) * 4 / 5

If denit < 0 Then denit = 0

DOXY = 0

Else: denit = 0

On estime une production de N₂O proportionnelle à la dénitrification :

prodN₂Oden = pNden * denit

avec pNden = 0.01 molN₂O/molNO₃

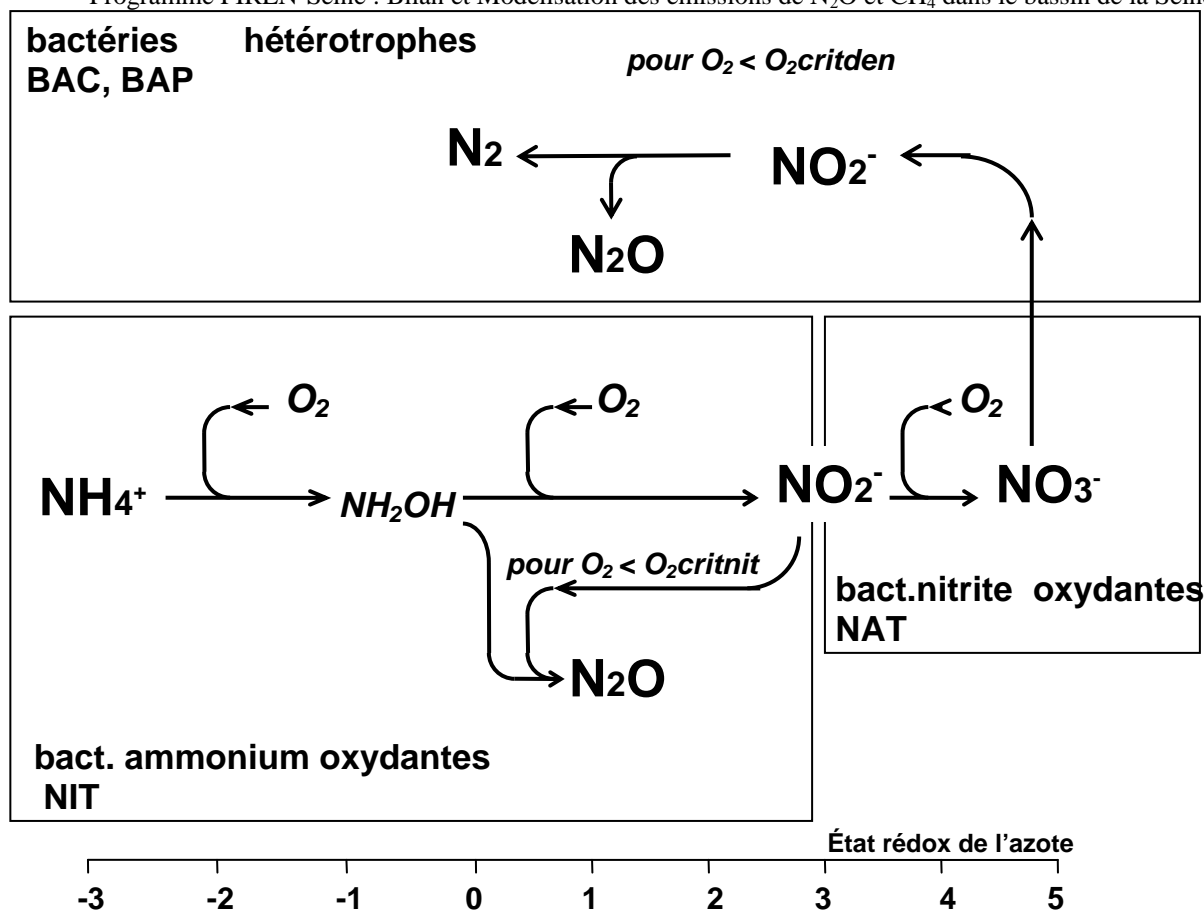


Figure 6. Schéma conceptuel des processus de nitrification et de dénitrification dans la colonne d'eau.

Les paramètres physiologiques sont définis dans le tableau 4.

Tableau 4. Valeur des paramètres physiologiques relatifs aux bactéries nitrifiantes.

bactnitrif,	unit,	nit,	nat
munitmax20,	h-1,	0.046,	0.043
kO2,	umol/l,	19,	47
kNH4/NO2,	umol/l,	80,	2
Y,	mgC/micromolN,	0.00182,	0.000182
kd20,	h-1,	0.01,	0.01
vs,	m/h,	0.01,	0.01
topt,	°C,	23,	23
dti,	°C,	15,	15

3.2.3. Production de méthane

La production de CH₄ dans la colonne d'eau sera considérée comme inexistante, les conditions d'anoxie sévère nécessaires à sa formation n'étant jamais atteintes dans les cours d'eau.

Par contre, sa production benthique locale est maintenant calculée par SENEQUE. On considère qu'elle est liée au flux d'enfouissement de carbone organique, lorsque celui-ci dépasse la capacité du sédiment à métaboliser cet apport aux dépens des oxydants habituellement disponibles (O₂, NO₃⁻, FeOOH, SO₄²⁻). Dans ce cas la dégradation de la matière organique résiduelle est supposée se faire par méthanisation, selon l'équation $2\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CH}_4$.

Le raisonnement qui a conduit à l'expression de la production benthique de CH₄ en prenant en compte la formulation actuelle de la routine des processus benthiques développée par Thouvenot et al. (2007) est le suivant.

La valeur du flux benthique d'ammonium calculé par la routine benthique de Sénèque (lorsque celui-ci est dirigé des sédiments vers la colonne d'eau) est tout d'abord utilisée comme un proxy de la dégradation anaérobie de la matière organique benthique, et on reliera donc la méthanisation à ce flux d'ammonium.

Une fraction de la dégradation anaérobie de la matière organique se fait cependant d'abord aux dépens d'oxydants tels que le FeIII et les sulfates.

Le potentiel de dégradation de matière organique benthique par le fer oxydé est lié à l'enfouissement de fer ferrique (particulaire). On peut le calculer a priori à partir de la concentration moyenne en fer des sédiments de la Seine (200 μmol/cm³) et du tassement qui est utilisé par le modèle benthique (de l'ordre de 0.5 g/m²/h). Ceci conduit à évaluer l'apport de fer ferrique à environ 100 μmolFe/m²/h, de quoi oxyder 25 μmolC/m²/h

Pour la sulfato-réduction, le calcul est un peu plus délicat car les sulfates sont dissous. Ils sont donc apportés par la diffusion depuis la colonne d'eau (où ils sont présents à une conc de 200 μmol/L) vers la couche compactée du sédiment, à travers la couche fluide, dans laquelle on admettra qu'il n'y a pas de sulfato-réduction. La vitesse maximale d'apport de sulfates est alors donnée par $Df \cdot 200 \text{ mmol/m}^3 / z_f$ soit 0.6 mmol/m²/h avec $Df = 3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{h}$ et z_f de l'ordre de 0.01 m. Ce qui apporte de quoi oxyder 1.2 mmolC/m²/h (on remarque au passage que les sulfates offrent un potentiel d'oxydation de la matière organique 50 fois supérieur à celui du fer ferrique).

Ceci conduit à calculer un seuil d'activité benthique, que l'on peut exprimer en mmolN/m²/h pour le comparer au flux d'ammonium, au-delà duquel le sédiment peut être le siège d'une méthanisation.

Ce seuil s'exprime donc comme $FIN_{\text{Seuil}} = 1/8 \cdot (\text{tass} \cdot \text{SED} \cdot 0.2 / 4 + Df \cdot 200 \cdot 2 / z_f)$, et est de l'ordre de 0.15 mmolN/m²/h.

De telles valeurs sont rarement atteintes à l'échelle du bassin versant de la Seine moyenné par un découpage à faible résolution. Localement, elles peuvent l'être, dans les sites de fort apport de matière organique particulière.

Lorsque ce seuil est dépassé, le flux de méthane est considéré comme proportionnel au dépassement du flux d'ammonium par rapport à ce flux : $\text{prodCH}_4 = 8/2 \cdot [FIN_{\text{H4benth}} - FIN_{\text{Seuil}}]$

3.3. Premiers tests du modèle

3.3.1. Essais sans processus autres que la ventilation

Les premières simulations ont été réalisées sans considérer les processus autres que la ventilation. Nous avons utilisé le modèle SENEQUE dans deux configurations de découpage : d'une part une simulation d'ensemble du bassin de la Seine en un seul bassin idéalisé par la représentation par ordre de Strahler, et d'autre part un découpage du bassin de la Marne représenté par son axe principal initié à sa source et 5 bassins affluents.

La figure 7 montre les résultats obtenus en termes de concentration moyenne par ordre pour une situation hivernale (février) et une situation estivale (juillet). Les profils calculés montrent logiquement une diminution régulière en fonction de l'ordre liée à la ventilation, les teneurs restant toutefois supérieures à la saturation jusqu'à l'ordre 8, surtout en situation de haut débit. On remarquera aussi que les concentrations ainsi simulées sans processus interne aux cours d'eau sous-estiment les concentrations observées, surtout aux ordres supérieurs, démontrant l'existence de ces processus.

Les résultats obtenus sur la Marne appellent les mêmes remarques (Figure 8). C'est également dans la partie aval de la Marne que la simulation sans processus sous-estime le plus manifestement les concentrations observées.

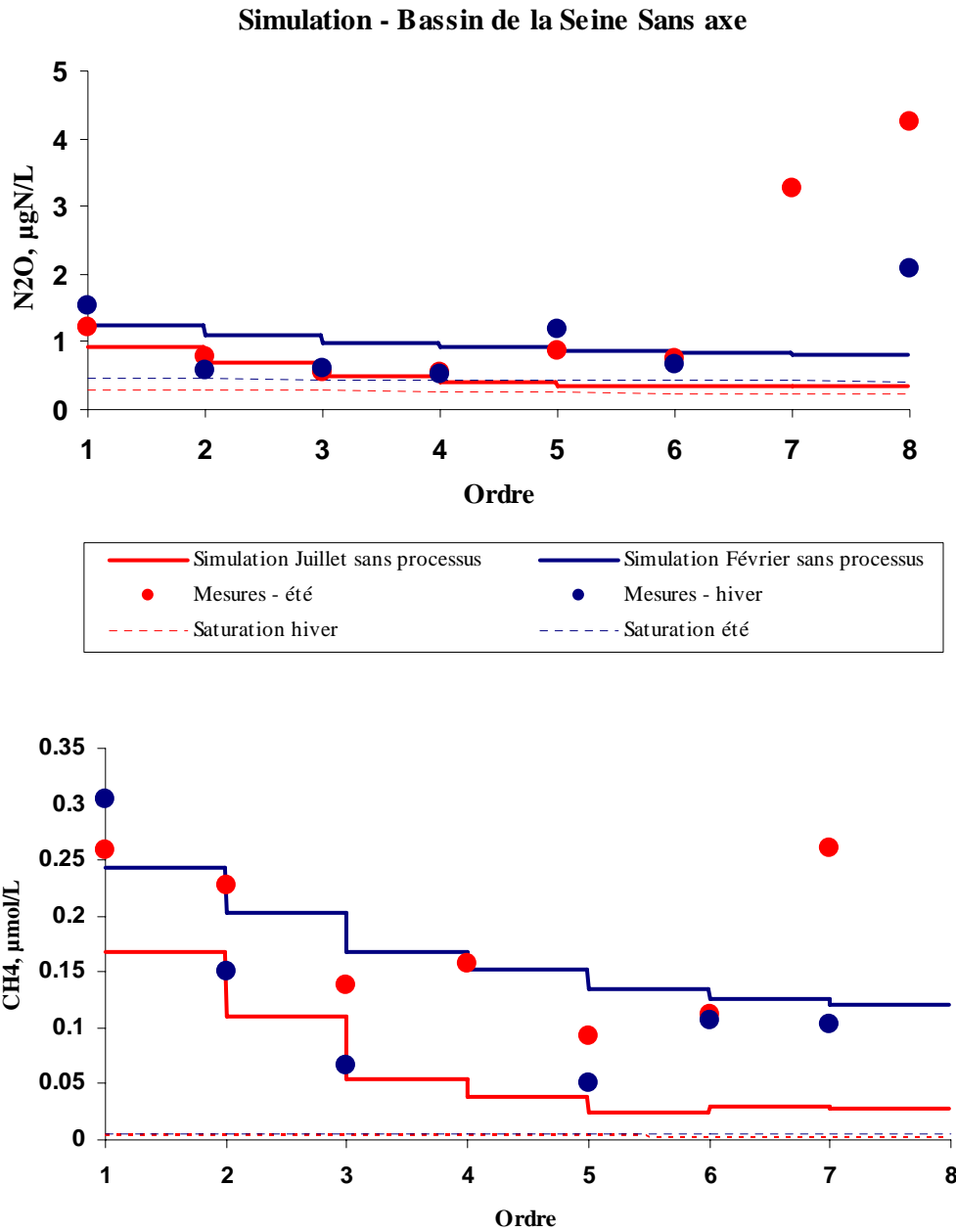


Figure 7. Simulation de la concentration moyenne en N₂O et CH₄ par ordre en situation estivale et hivernale dans le bassin de la Seine sans prendre en compte aucun processus intra cours d'eau que la ventilation. Les moyennes des concentrations observées sont montrées pour comparaison.

Simulation Axe de la Marne - 5 bassins

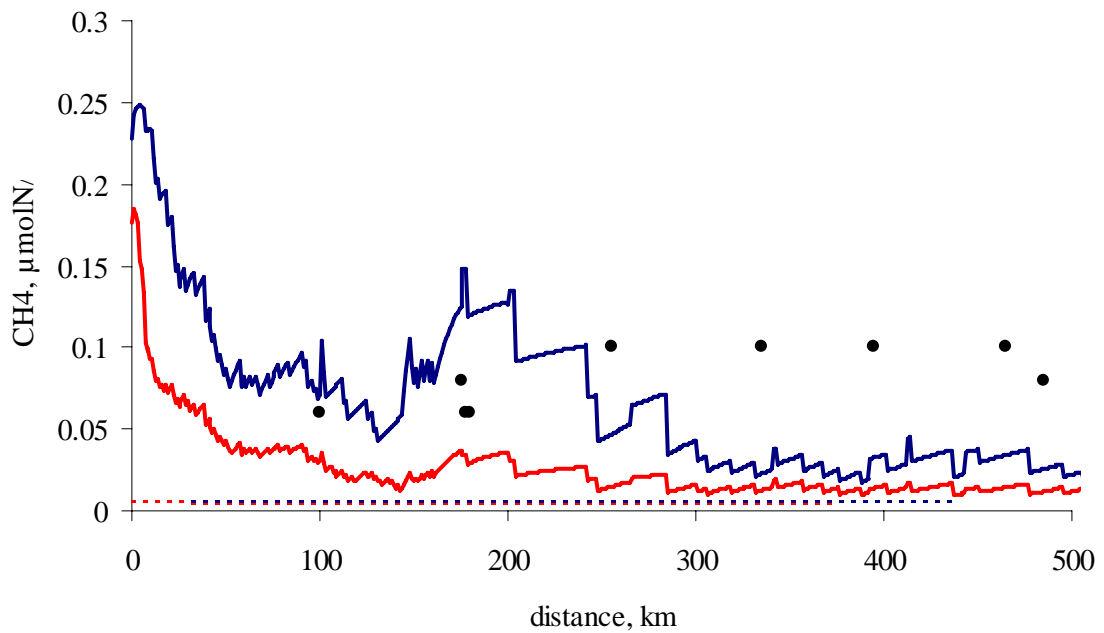
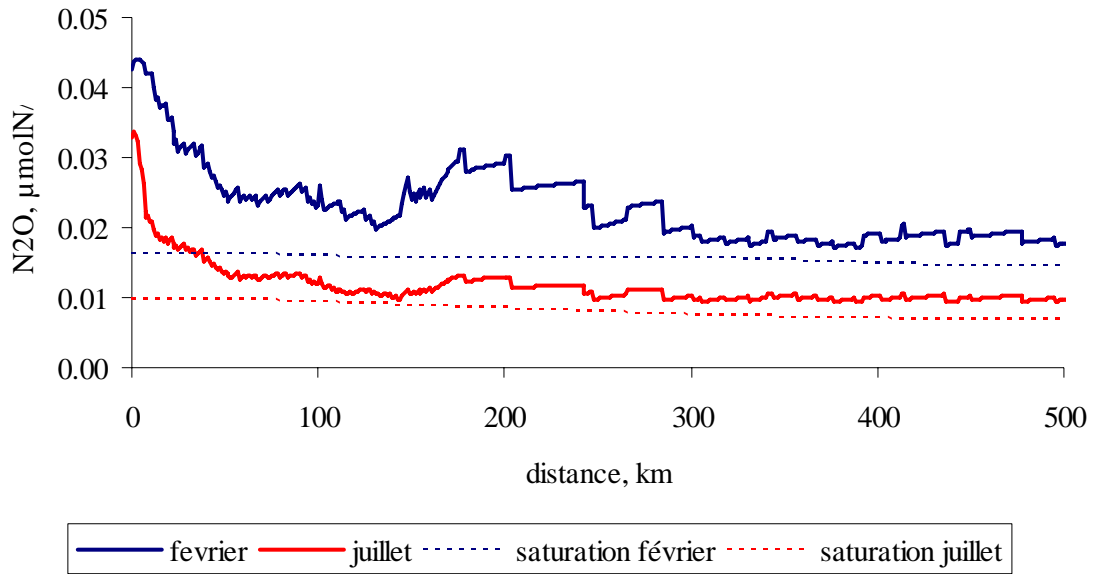


Figure 8. Simulation de la concentration moyenne en N_2O et CH_4 dans l'axe principal de la Marne en situation estivale et hivernale sans prendre en compte aucun processus intra cours d'eau que la ventilation. Les moyennes des concentrations observées sont montrées pour comparaison.

3.3.2. Essais avec processus internes

La simulation de la concentration moyenne en N₂O avec processus internes aux cours d'eau est présentée dans les figures 9 et 10. Deux valeurs du paramètre Pden, reliant la dénitrification à la production de N₂O ont été testées. La valeur de 0.025 permet de rendre compte de façon satisfaisante de la production interne de N₂O dans les ordres supérieurs du réseau hydrographique.

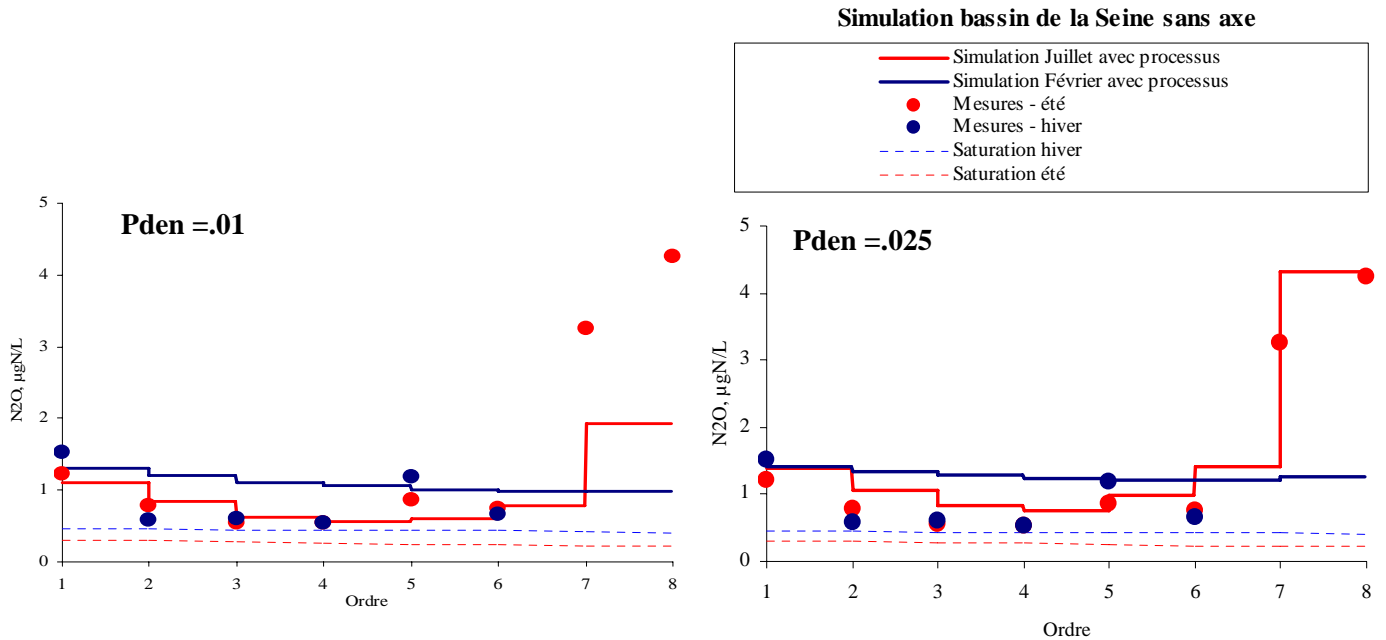


Figure 9. Simulation de la concentration moyenne en N₂O et CH₄ par ordre en situation estivale et hivernale dans le bassin de la Seine avec prise en compte des processus intra cours d'eau. Les moyennes des concentrations observées sont montrées pour comparaison.

Figure 10. Simulation de la concentration moyenne en N₂O et CH₄ dans l'axe principal de la Marne en situation estivale et hivernale avec prise en compte des processus intra cours d'eau

La simulation des profils de méthane avec la formulation du processus de production benthique décrite ci-dessus n'a pas encore permis d'obtenir de résultats compatibles avec les observations.

4. Références

- Borges, et al. (2004).** Variability of the gas transfer velocity of CO₂ in a macrotidal estuary (the Scheldt). *Estuaries* 27, 593-603.
- Billen G. & Garnier J. (1999).** Nitrogen transfers through the Seine drainage network: a budget based on the application of the Riverstrahler model. *Hydrobiologia*, 410: 139-150.
- Brion N. & Billen G. (1998).** Une réévaluation de la méthode d'incorporation de ¹⁴HCO₃ pour mesurer la nitrification autotrophe et son application pour estimer les biomasses de bactéries nitrifiantes. *Rev. Sci. Eau* 11, 283-302.
- Brion, N., G. Billen, et al. (2000).** Distribution of nitrifying activity in the Seine river (France) from Paris to the estuary. *Estuaries* 23: 669-682.
- CITEPA, 2008.** Emission dans l'air en France métropole. Substances relatives à l'accroissement de l'effet de serre. Paris.
- Cébron A, Berthe T. & Garnier J. (2003).** Nitrification and nitrifying bacteria in the lower Seine River and estuary. *Applied Envir. Microb.*, 69: 7091-7100
- Cébron A., Garnier J. & Billen G. (2005).** Nitrous oxide production and nitrification kinetics by bacteria communities naturally present in river water (the lower Seine, France). *Aquat. Microb. Ecol.*, 41: 25–38.
- Crutzen P.J., Aselmann I., Seiler I. (1986).** Methane Production by Domestic Animals, Wild Ruminants, Other Herbivorous Fauna, and Humans. *Tellus* 38B: 271-284
- Dämmgen U. et al. (2002).** GAS-EM a procedure to calculate gaseous emissions from agriculture. *Landbauforsch Volkenrode*. 52, 19–42.
- Even S. (1995)** Modélisation d'un écosystème fluvial : La Seine – Le modèle ProSe. PhD Thesis – Ecole des Mines de Paris – Hydrologie et Hydrogéologie Quantitatives.
- Garnier J, Billen G and Cébron A (2007).** Modelling nitrogen transformations in the lower Seine river and estuary (France): impact of waste water release on oxygenation and N₂O emission. *Hydrobiologia*. 588: 291-302.
- Garnier J. et al. (sous presse)** Nitrous oxide (N₂O) in the Seine river and basin: observations and budgets. *Agriculture, Ecosystems & Environment (AEE)* August 2008
- Guérin F., Abril G. et al. (2006).** Gas transfer velocities of CO₂ and CH₄ in a tropical reservoir and its river downstream. *Journal of Marine Systems* 66, 161-172
- Guérin F., Abril G., De Junet A., Bonnet M.P. (2008).** Anaerobic decomposition of tropical soils and plant material : Implication for the Petit Saut Reservoir. *Applied Geochemistry*, 23, 2272-2283
- Kinsman R. et al. (1995).** Methane and carbon dioxide emissions from dairy cows in full lactation monitored over a six-month period. *J. Dairy Sci.* 78 : 2760-2766.
- Lockyer & Jarvis, (1995).** The measurement of methane losses from grazing animals, *Environmental Pollution* 90 (1995), pp. 383–390.
- Sauvant D. (1993).** La production de méthane dans la biosphère: le rôle des animaux d'élevage. *Courrier de la Cellule Environnement, INRA.* 18 : 67-70.
- Silvestre M. & Billen G. (2008).** AIPRESHUME - Atlas Interactif des Pressions Humaines. RA.PIREN-Seine 2007.CD-Room. 9 pages.
- Talleg G., Garnier J., Billen G., Gousailles M. (2006).** Nitrous oxide emissions from secondary activated sludge in nitrifying conditions of urban wastewater treatment plants: effect of oxygenation level. *Water Research*, 40: 2972 - 2980.

- Tallec G., Rousselot O., Garnier J. & Gossiaux M. (2007).** Emissions d'oxyde nitreux lors du traitement de l'azote des eaux usées de l'agglomération parisienne: état actuel et prévisions. *Sciences Eau. Revue des Sciences de l'eau.*
- Thouvenot M, Billen G, Garnier J. (2007).** Modelling nutrient exchange at the sediment – water interface of River Systems. *J. Hydrol.* 341: 55-78.
- Thouvenot- Korppoo M, Billen G, Garnier J. (2008).** Modelling benthic denitrification processes over a whole drainage network. *J. Hydrol.*
- Vavilin V.A., Fernandez B., Palatsi J., Flotats X. (2007).** Hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic material : An overview. *Waste Management, Volume 28, Issue 6, 2008, Pages 939-951*
- Wanninkhof, R. N., (1992).** Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean. *Journal. Geophys. Res.* 97, 7373-7382.
- Weiss, R. F., Price, B. A., (1980).** Nitrous oxide solubility in water and seawater. *Mar. Chem.* 8, 347-359.