

## Bilan des gaz à effet de serre dans le réseau hydrographique de la Seine

Audrey Marescaux<sup>1\*</sup>, Vincent Thieu<sup>1\*</sup>, Anun Martinez<sup>1</sup>, Benjamin Mercier<sup>1</sup>,  
Josette Garnier<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Sorbonne Universités, Université Pierre et Marie Curie, Centre National de la Recherche Scientifique, Institut Pierre Simon Laplace, UMR 7619 METIS, Paris, France

\* [audrey.marescaux@upmc.fr](mailto:audrey.marescaux@upmc.fr); [vincent.thieu@upmc.fr](mailto:vincent.thieu@upmc.fr); [josette.garnier@upmc.fr](mailto:josette.garnier@upmc.fr)

### **Résumé**

*Les émissions des gaz à effet de serre (GES) des rivières et des lacs ont été identifiées comme étant une composante importante du cycle du carbone. Dans ce travail, les émissions de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) de l'hydrosystème ont été estimées à partir de calculs et de mesures de la pression partielle du CO<sub>2</sub> (pCO<sub>2</sub>) provenant de 12 campagnes de terrain réalisées entre 2010 et 2017. Les émissions de l'hydrosystème Seine des trois GES principaux ont été estimées à 1040 10<sup>6</sup> kg CO<sub>2</sub>eq an<sup>-1</sup> (CO<sub>2</sub> : 88.5%, méthane (CH<sub>4</sub>) : 1.5%, oxyde nitreux (N<sub>2</sub>O) : 10%). En effet, le long de l'axe principal de la Seine, nous avons observé que le CO<sub>2</sub> est plus de mille fois concentré que le CH<sub>4</sub> et le N<sub>2</sub>O, mais également, qu'ils suivent la même tendance avec des pics de concentration localisés proches des effluents des stations d'épuration des eaux usées (STEP) dus à la minéralisation des quantités importantes de matière organique rejetée. Le CO<sub>2</sub> est plus concentré dans les petits ordres de Strahler en provenance d'une part, de matière organique allochtone provenant des sols et d'autre part, des eaux souterraines riches en CO<sub>2</sub>. De la même manière, les valeurs élevées du N<sub>2</sub>O et CH<sub>4</sub> sont liées à la dénitrification des zones ripariennes et/ou humides et à la décomposition anoxique de marécages riches en matière organique. Enfin, une même tendance saisonnière est également observée pour les trois GES avec des concentrations plus élevées pendant l'été lorsque la température favorise la minéralisation et que les débits diminuent les taux de dilution de la matière organique.*

## Introduction

Les concentrations atmosphériques en dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), méthane (CH<sub>4</sub>) et oxyde nitreux (N<sub>2</sub>O) ont été identifiées à 80% comme responsables du forçage radiatif positif des gaz à effet de serre (GES) contribuant au changement climatique. Le N<sub>2</sub>O contribue également à la destruction de l'ozone stratosphérique (Myhre et al., 2013). Du début de la période industrielle occidentale (1750) jusqu'en 2011, les concentrations atmosphériques de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et N<sub>2</sub>O ont augmentées respectivement de 40%, 150% et 20% atteignant des valeurs de 390,5 (± 0,2) ppm, 1803,2 (± 0,2) ppm et 324,2 (± 0,2) ppb (Hartmann et al., 2013). La prise en compte des durées de vie atmosphérique est nécessaire pour interpréter les niveaux de concentrations atmosphériques en fonction de l'évolution des émissions. et. Dans le cas du N<sub>2</sub>O, une durée de 121 ans serait nécessaire pour qu'une stabilisation des émissions globales se traduisent en une concentration atmosphérique stable (Ciais et al., 2013). Cette durée de vie est plus courte pour le CH<sub>4</sub> : 12,4 ans, et n'est pas quantifiable pour le CO<sub>2</sub>, du fait des processus impliqués à grande échelle temporelle (ex. : fossilisation, production d'hydrocarbure...). Ces durées de vie (N<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>) ont permis au groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC 2013) de calculer un potentiel de réchauffement global (PRG) sur 100 ans exprimé dans une unité commune basée sur le potentiel de réchauffement global du CO<sub>2</sub> (PRG pour 100 ans: CO<sub>2</sub>, 1 (référence) ; CH<sub>4</sub>, 28 ; N<sub>2</sub>O, 265).

Les émissions de GES peuvent provenir des cours d'eau et des lacs (apports de l'amont, des aquifères, du ruissellement), et diffusent de la colonne d'eau vers l'atmosphère. Les émissions globales des cours d'eau et des rivières de ces trois GES représentent un flux important du bilan continental des GES. Ces émissions globales de CO<sub>2</sub> des cours d'eau ont récemment été quantifiées entre 0,65<sup>+0,20</sup><sub>-0,17</sub> PgC an<sup>-1</sup> (Lauerwald et al., 2015) et 1,80 ± 0,25 PgC an<sup>-1</sup> (Raymond et al., 2013). Les émissions aquatiques globales de CH<sub>4</sub> ont été estimées entre 1,5 et 28 Tg de CH<sub>4</sub> an<sup>-1</sup> (Bastviken et al., 2011, Sawakuchi et al., 2014, Borges et al., 2015b, Stanley et al., 2016). Enfin, Kroeze et al. (2005) ont reporté des émissions de N<sub>2</sub>O dans les rivières de 1,26 TgN an<sup>-1</sup>.

De 1750 à 2011, les émissions anthropiques de CO<sub>2</sub> émises à l'échelle du globe ont atteint un total de 555 ± 85 PgC. La combustion et la production de ciment en ont émis 67,5%, tandis que les changements d'occupation du sol y ont contribué à hauteur de 32,4% (Ciais et al., 2013). Au cours de la période 2000-2009, les émissions anthropiques globales de CH<sub>4</sub> ont été estimées à 331 (304-368) Tg (CH<sub>4</sub>) an<sup>-1</sup> (approche « bottom-up ») (Ciais et al., 2013). Selon le rapport du GIEC (2013), 60,4% de ces émissions étaient attribuées à l'agriculture et aux déchets, 10,6% à la combustion de la biomasse et des biocarburants et, 29% à la combustion de combustibles fossiles. Depuis les concentrations atmosphériques préindustrielles de N<sub>2</sub>O, l'intensification de l'agriculture, avec l'utilisation d'engrais azotés de synthèse (N) et l'épandage du fumier, a augmenté la production de N<sub>2</sub>O dans les sols, les sédiments et les écosystèmes aquatiques. De plus, d'autres sources pouvant augmenter les émissions de N<sub>2</sub>O des rivières et des océans de surface ont été observées telles que : les dépôts atmosphériques d'azote (agriculture, activités industrielles, combustibles fossiles et de biomasse), l'apport d'effluents de traitement des eaux usées, la mise en place de parcs d'engraissement et les excréments des bovins, les changements d'occupation des sols et, la fabrication de nylon (Ciais et al., 2013, Khalil et Rasmussen, 1992, Seitzinger et al., 2000, Garnier et al., 2009, Ciais et al., 2013).

A l'échelle régionale, la comparaison des émissions de GES dans les écosystèmes lenticques est bien documentée (Galil-Lacaux et al., 1997) (Duchemin et al., 2000) (Soumis et al., 2004) (Guérin et al., 2006) (Huang et al., 2015) (Wang et al., 2017). De nombreuses études régionales ont également porté sur les eaux continentales concernant les émissions de CO<sub>2</sub> (Butman et Raymond 2011, Denfeld et al 2013, Abril et al., 2014, Ran et al., 2017), de CH<sub>4</sub> (Bastviken et al., 2004, Sawakuchi et al., 2015, McGinnis et al., 2016) ou de N<sub>2</sub>O (Seitzinger et al., 2000; Yu et al, 2013; Turner et al., 2015) mais peu d'études comparent les trois comportements de ces GES dans les rivières.

Dans les régions tropicales, Borges et al. (2015a) ont observé que les concentrations de CH<sub>4</sub> et de CO<sub>2</sub> des rivières Congo et Amazone avaient différents contrôles biophysiques. La pression partielle du CO<sub>2</sub>

(pCO<sub>2</sub>) dans les rivières situées dans la partie aval de bassins tropicaux est reliée à l'étendue des zones humides dans le bassin, tandis que le CH<sub>4</sub> est plutôt influencé par la connectivité entre les canaux fluviaux et les zones humides. Dans les rivières africaines, Borges et al. (2015b) ont également observé des relations entre le pCO<sub>2</sub>, le CH<sub>4</sub> et le pourcentage d'oxygène dissous (O<sub>2</sub>) mettant en évidence l'hétérotrophie de ces systèmes aquatiques. De faibles concentrations en N<sub>2</sub>O ont en outre été reliées à de fortes pCO<sub>2</sub> et un faible pourcentage d'O<sub>2</sub> suggérant des processus de dénitrification. Dans le fleuve Zambèze, c'est en aval de vastes zones humides que des teneurs élevées en pCO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> ont été observées en même temps que de faibles concentrations en N<sub>2</sub>O alors que, dans les réservoirs, la tendance inverse a été observée (Teodoru et al., 2015)

Dans les régions tempérées, les petits cours d'eau états-uniens ont montré des concentrations et des émissions de GES plus élevées dans les eaux riches en carbone organique dissous (COD), (Schade et al. (2016). En Europe, dans la Seine (Garnier et al., 2009 ; Garnier et al., 2013) ou dans la Meuse (Borges et al., 2017), une sursaturation des GES par rapport aux concentrations atmosphériques a été observée, indépendamment des variations spatiales et saisonnières, reliées en partie à l'anthropisation des systèmes.

Le rôle des pressions anthropiques sur les cycles biogéochimiques et sur les émissions des GES a été largement étudié (Kempe, 1982 et 1984, Garnier et al., 2007, Rajkumar et al., 2008, Alshboul, Martinez-Cruz, 2016). Les émissions de N<sub>2</sub>O de l'hydrosystème fortement urbanisé de la Seine ont été estimées à 100-200 10<sup>3</sup> kg N-N<sub>2</sub>O an<sup>-1</sup> (Garnier et al., 2009) alors que les émissions de CH<sub>4</sub> ont été estimées à 500 10<sup>3</sup> kg C an<sup>-1</sup> (dont 40% émis par ébullition) (Garnier et al., 2013). Les émissions de CO<sub>2</sub> du bassin de la Seine n'ont pas encore été étudiées à part des valeurs ponctuelles de pCO<sub>2</sub> dans la Seine à Paris (moyenne annuelle de 1975 – 1979 : 1997 ppmv) (Kempe 1982). Ces émissions de CO<sub>2</sub> pourraient constituer une part importante des émissions des GES. L'objectif de cette étude est de comparer les comportements des GES dans un hydrosystème tempéré et urbanisé ainsi que de quantifier les émissions provenant de sources aquatiques (indirectes), rurales et urbaines (directes). Dans cette étude concernant le bassin versant de la Seine, nous estimons les concentrations de CO<sub>2</sub> en rivière à partir de mesures de terrain et à partir d'autres variables physico-chimiques (température, pH, alcalinité) afin de comparer l'évasion du CO<sub>2</sub> par le réseau hydrologique avec les émissions de CH<sub>4</sub> et de N<sub>2</sub>O. Nous analysons également la variabilité spatiale de la pCO<sub>2</sub> selon les ordres de Strahler.

## 1. Matériel et méthodes

### 1.1. Étude de site et stratégie d'échantillonnage

La Seine prend sa source dans le nord de la France et s'écoule dans la Manche. Son bassin versant (~ 75 000 km<sup>2</sup>, débit annuel moyen au cours des 10 dernières années à l'exutoire : 500 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>) est fortement peuplé (> 230 habitants km<sup>-2</sup> pour l'ensemble du bassin et atteint des taux > 20 000 habitants km<sup>-2</sup> à Paris *intra-muros* (INSEE 2013)) et, est caractérisé par un grand nombre d'industries ainsi qu'une agriculture intensive. L'axe principal de la Marne (ordre 6) draine principalement des terres d'agriculture intensive et, à l'aval de Paris, la Seine (ordre 7) reçoit les effluents traités des 12 millions d'habitants avec un impact important sur la basse Seine.

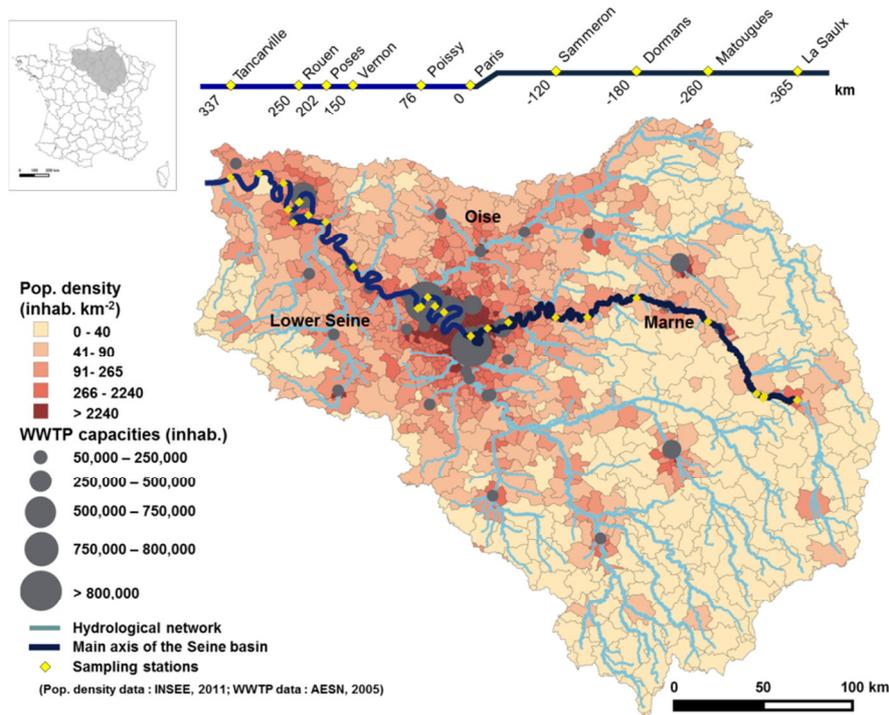


Figure 1. Densité de population et capacités des principales stations d'épuration des eaux usées du bassin versant de la Seine (France) (INSEE, 2010 et AESN, <http://www.eau-seine-normandie.fr/>, 2005). Les losanges jaunes représentent les stations de mesure échantillonnées le long de l'axe principal de la Seine (Marne et Basse Seine) en 2010 (03-04 mai, 5-7 juillet, 2-6 octobre 2010) en 2011 (17-19 mai; 23-28 août), en 2012 (4-10 avril, 28 août-03 septembre), en 2013 (13-18 février, 17-23 juin 2013) et en 2014 (13-17 mai, 9-12 septembre). Sur le haut de la figure, l'axe principal de la Seine est représenté avec certaines stations d'échantillonnage et les kilomètres associés à partir de Paris (km = 0).

Plusieurs campagnes de terrain ont été réalisées dans 23 stations de mesure situées le long de l'axe principal de la Seine sur une distance de 700 km le long de la Marne et de la basse Seine en 2010 (03-04 mai, 5-7 juillet, 2-6 octobre), 2011 (17-19 mai, 23-28 août), 2012 (4-10 avril, 28 août- 3 septembre), 2013 (13-18 février, 17-23 juin 2013) et 2014 (13- 17 mai). De plus, les petits ordres ont également été échantillonnés lors de quatre campagnes en 2016 (22 février - 10 mars, 23 mai - 2 juin et 7-14 septembre) et 2017 (14 - 23 mars). Dans un premier temps, nous avons écarté les résultats de mai-juin 2016 car ils reflètent une crue exceptionnelles en son timing (printemps). Les différentes occupations des terres du bassin ont été échantillonnées (forêts, prairies, terres cultivées et zones urbaines) (Marescaux et al., soumis).

Sur le terrain, des bouteilles de sérum de borosilicate de 100 ml ont été remplies d'eau sans air. Pour arrêter les processus biologiques et les échanges gazeux, 50 µl de HgCl<sub>2</sub> (2%) ont été ajoutés dans des bouteilles scellées avec un septum en caoutchouc. De plus, des bouteilles d'échantillonnage de 2 litres (polyéthylène haute densité) ont été remplies et divers paramètres de qualité ont été mesurés grâce à une sonde multiparamètres (YSI® 6600 V2) dont la température de l'eau et le pH.

En laboratoire, l'alcalinité totale (TA) (µmol kg<sup>-1</sup>) a été mesurée sur trois répliques de 20 mL d'eau filtrée (GF / F: 0,7 µm) avec un titrateur automatique (TitroLine® 5000) et de l'HCl (0,1M). Les nitrates dissous ont été mesurés sur de l'eau filtrée (GF / F: 0,7 µm) avec un analyseur automatisé (Gallery™ Automated Photometric Analyzer). Le nitrate est réduit en nitrite avec de l'hydrazine en conditions alcalines. Le nitrite total réagit avec le sulfanilamide et le dichlorhydrate de N-(1-

naphtyl)éthylènediamine en conditions acides afin de former un complexe dont l'absorbance a été mesurée à 540 nm.

## 1.2. Analyse de gaz et calculs des émissions de l'hydrosystème

Concentrations en dioxyde de carbone dissous. Les pressions partielles de CO<sub>2</sub> (pCO<sub>2</sub>) (ppmv) ont été mesurées dans les petits SOs (1-3) en utilisant une méthode « headspace » impliquant des prélèvements d'eau et d'air avec des seringues couplés à un analyseur de gaz infrarouge (LI-820 ou LI-840) (Abril et al., 2015).

Dans les ordres supérieurs (4-7), les valeurs de pCO<sub>2</sub> (ppmv) ont été calculées par le logiciel CO2SYS (Pierrot et al., 2006) en utilisant la température de l'eau, l'alcalinité et le pH et, ont été corrigées par la relation établies pour la Seine (Marescaux et al., soumis). Une conversion des pCO<sub>2</sub> humides en pCO<sub>2</sub> sèches a été réalisée selon Weiss et Price (1980) à l'aide d'une relation entre les températures de l'air et de l'eau pour le bassin de la Seine (Ducharne, 2008). Les pCO<sub>2</sub> sèches permettent de calculer les concentrations de CO<sub>2</sub> à l'équilibre dans l'eau (µgC l<sup>-1</sup>) [CO<sub>2</sub>]<sub>eq</sub> en connaissant la solubilité du CO<sub>2</sub> (Weiss 1974). Les valeurs de pCO<sub>2</sub> atmosphériques ont été fournies par NOAA/ESRL ([www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/](http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/)), Scripps Institution of Oceanography ([scrippsco2.ucsd.edu/](http://scrippsco2.ucsd.edu/)).

Le flux (mgC m<sup>-2</sup> j<sup>-1</sup>) de CO<sub>2</sub> à l'interface de la rivière et de l'atmosphère peut être calculé comme suit:

$$F = k_{CO_2} ([CO_2] - [CO_2]_{eq}) \quad \text{Eq. 1}$$

Selon Wanninkhof (1992), Wilke et Chang (1955) et Raymond et al. (2012) et en conditions négligeables de vent, la vitesse d'échange gazeux  $k$  (m j<sup>-1</sup>) des rivières peut être calculée comme suit:

$$k = k_{600} \cdot \sqrt{\frac{600}{Sc(Tdeg)}} \quad \text{Eq. 2}$$

Eq. 3

$$k_{600} = v \cdot S \cdot 2841 \pm 107 + 2.02 \pm 0.209$$

$$Sc(T) = 1911.1 - 118.11 \cdot T + 3.4527 \cdot T^2 - 0.04132 \cdot T^3 \quad \text{Eq. 4}$$

Où  $v$  est la vitesse de l'eau (m s<sup>-1</sup>);  $S$  la pente (-);  $k_{600}$  est la vitesse d'échange gazeux pour un nombre de Schmidt de 600 (m j<sup>-1</sup>) et  $Sc(Tdeg)$  est le nombre de Schmidt (-) calculé avec la température de l'eau (Tdeg) en degrés Celsius (° C). La moyenne d'un  $k$  calculé avec des paramètres correspondant à l'hiver et un autre avec celles de l'été, a été réalisée.

Oxyde nitreux dissous. Les concentrations de N<sub>2</sub>O ont été déterminées avec un chromatographe en phase gazeuse (Perichrom ST 200) combiné à un détecteur à capture d'électrons (ECD).

Méthane dissous. Les concentrations de CH<sub>4</sub> ont également été mesurées à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse et d'un détecteur à ionisation de flamme (FID).

La moyenne des concentrations des GES dans les rivières a été établie par période (été et hiver) et par ordre (1 à 8). Ces moyennes ont permis de calculer les GES en excès dans l'eau par rapport aux concentrations atmosphériques en GES. Les vitesses d'échange gazeux ont été calculées en utilisant la cinquième équation de Raymond et al. (2012) pour déterminer le  $k_{600}$  [cf. l'équation 3 ci-dessus] et, permettent de calculer les flux de ces GES vers l'atmosphère.

Chaque flux a été calculé par ordre et par jour. Enfin, le flux total de l'hydrosystème ( $\text{mgC j}^{-1}$ ) correspond (cf. Eq. 5) à la somme des flux de GES calculés par ordre (F) multipliés par le nombre d'ordre du bassin ( $n_{SO}$ ) et la surfaces d'eau moyenne de ces ordres ( $A_{SO}$ ).

$$\text{Flux total de l'hydrosystème} = \sum_{SO=1}^8 F \cdot n_{SO} \cdot A_{SO} \quad \text{Eq. 5}$$

Ensuite, la multiplication par le nombre de jours «été» et «hiver» (365/2) a permis une estimation annuelle (voir Garnier et al., 2009, 2013).

## 2. Résultats

### 2.1. Concentrations de dioxyde de carbone dans le réseau hydrologique

Les concentrations de  $\text{CO}_2$  dans l'eau sont plus élevées pour les premiers ordres (1 – 2) (hiver : 800 – été : 1460  $\mu\text{gC l}^{-1}$ ) que pour les ordres moyens (3 – 6) et remontent ensuite pour les ordres supérieurs (7 – 8) (Figure 2). Dans les petits ordres, ces concentrations élevées peuvent être dues à la minéralisation *in situ* de la matière organique et aux apports des eaux souterraines alors que dans les plus grands ordres, la dégradation de la matière organique autochtone mais également allochtone peut soutenir des concentrations de nouveau plus importantes (Jones et Mulholland 1998, Garnier et al., 2013).

Pour les ordres médians (3-4) des rivières, les concentrations moyennes de  $\text{CO}_2$  sont de 600  $\mu\text{gC l}^{-1}$ . Ainsi, le  $\text{CO}_2$  apparaît plus de deux cents fois plus concentré que les concentrations en  $\text{N}_2\text{O}$  et  $\text{CH}_4$  mesurées précédemment (Garnier et al., 2009, 2013). De plus, les concentrations estivales de  $\text{CO}_2$  sont plus élevées que les concentrations hivernales (Figure 2). La même tendance a été observée pour le  $\text{CH}_4$  (à l'exception de l'ordre 6). Le  $\text{N}_2\text{O}$  présente les mêmes tendances en fonction des ordres avec des concentrations en  $\text{N}_2\text{O}$  plus élevées en été aux ordres 7 et 8 (Figure 2).

Les concentrations atmosphériques en  $\text{CO}_2$  étaient d'environ 385 ppmv en 2010-2012 (Division Physical Sciences and NOAA Earth System Research Laboratory), ce qui donne une concentration à l'équilibre de 0,274  $\mu\text{gC l}^{-1}$ . Ainsi, les concentrations aquatiques de  $\text{CO}_2$  (hiver et été) apparaissent toujours en large excès par rapport aux concentrations atmosphériques.

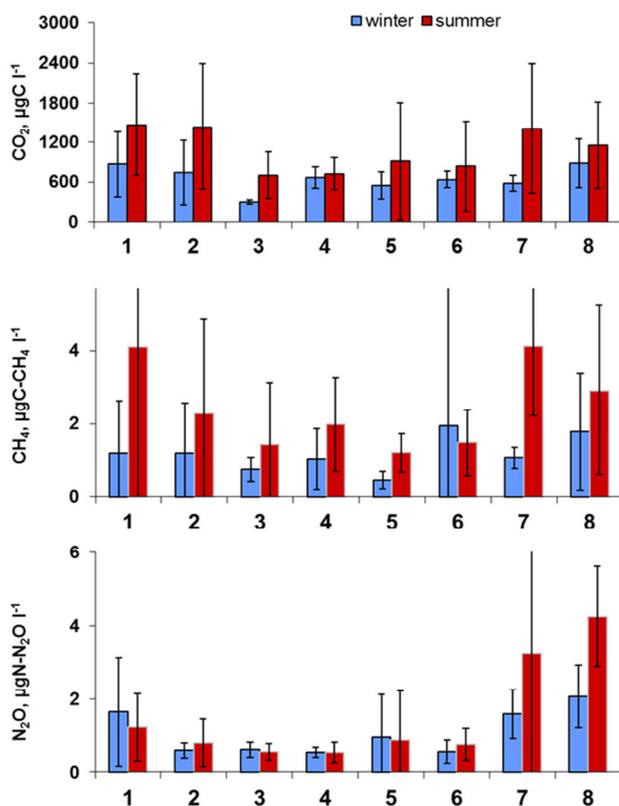


Figure 2. Concentrations des gaz à effet de serre ( $\mu\text{gC-CO}_2 \text{ l}^{-1}$ ,  $\mu\text{gC-CH}_4 \text{ l}^{-1}$  et  $\mu\text{gN-N}_2\text{O l}^{-1}$ ), dans l'hydrosystème du bassin de la Seine en fonction des ordres de Strahler lors de deux périodes (hiver et été). Les concentrations ont été moyennées sur les résultats obtenus lors des 14 campagnes réalisées entre 2010 et 2017.

Les données de pH, température et alcalinité précédemment recueillies, ont permis de reconstruire les profils longitudinaux de pCO<sub>2</sub> le long de l'axe principal de la Marne et de la basse Seine. Nous avons comparé les profils de pCO<sub>2</sub> aux profils du CH<sub>4</sub> (Garnier et al., 2013), du N<sub>2</sub>O et de l'O<sub>2</sub> (Figure 3). En ce qui concerne les profils longitudinaux des trois GES (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O), les tendances de leurs concentrations spatiales sont similaires à la fois lors d'une année pluvieuse (2010) et lors d'une année sèche (2011) (Figure 3). En effet, les concentrations les plus élevées sont observées en aval des principales villes, à Paris (échantillonnage en aval de la station d'épuration des eaux usées (STEP) de Seine Aval (SA)- STEP SA) et Rouen. La tendance inverse a été observée pour les concentrations en oxygène dissous.

L'augmentation des concentrations en matière organique biodégradable dans la rivière conduit à la minéralisation qui consomme de l'oxygène et augmente la pCO<sub>2</sub>. En mai 2011, les pics de pCO<sub>2</sub> (ou CH<sub>4</sub>) avaient à peu près la même amplitude, mais celui localisé après la STEP SA génère un impact plus étendu vers l'aval du réseau hydrographique (approx. 100 km) comparé à celui situé à l'aval de Rouen. En effet, l'atténuation du pic de la STEP SA a été deux fois plus lente que celle de Rouen qui supporte une densité de population quatre fois inférieure à Paris, entraînant une charge organique plus faible. De même, les concentrations élevées en CH<sub>4</sub> devraient être liées à la minéralisation des intrants organiques des effluents des STEP et à la méthanogénèse benthique (Garnier et al., 2013).

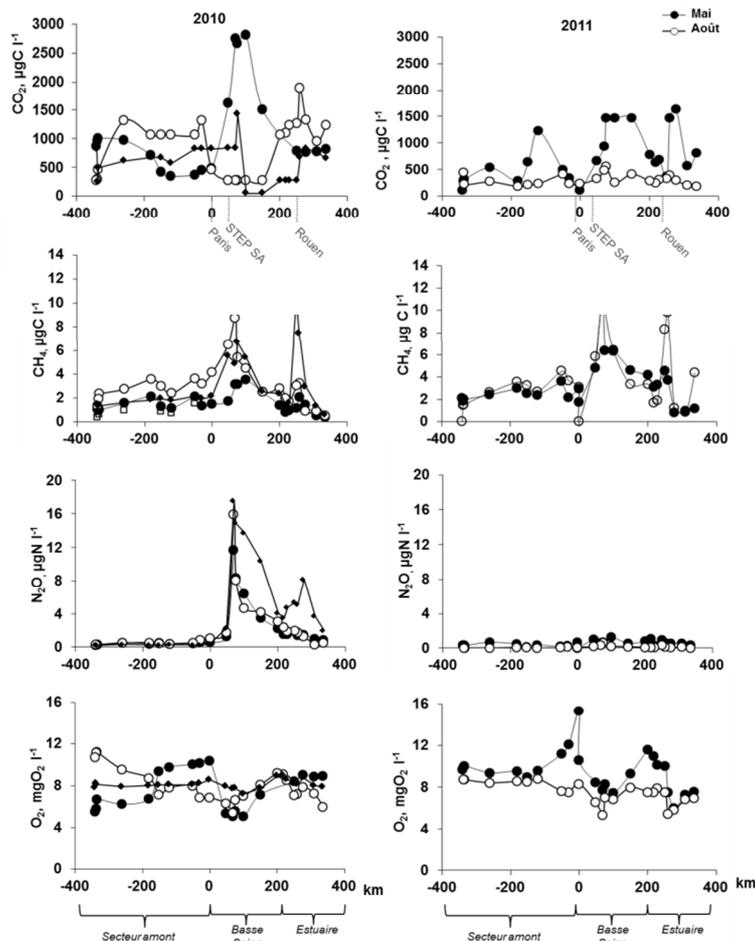


Figure 3. Concentrations des gaz à effet de serre ( $CO_2$ ,  $CH_4$  et  $N_2O$ ) et de l'oxygène dissous ( $O_2$ ), le long de l'axe principal du bassin de la Seine depuis le site échantillonné le plus en amont (à gauche) vers le site le plus en aval (à droite). Les concentrations de  $CO_2$  ( $\mu gC l^{-1}$ ) ont été calculées à partir du pH, de la température, de l'alcalinité et du logiciel CO2SYS (Pierrot et al., 2006). Les mesures de  $CH_4$  ( $\mu gC-CH_4 l^{-1}$ ), de  $N_2O$  ( $\mu gN-N_2O l^{-1}$ ) et d' $O_2$  ( $mgO_2 l^{-1}$ ) ont été précédemment décrites par Garnier et al. (2009, 2013). Les campagnes de terrain ont été réalisées en mai, juillet, octobre 2010 ainsi qu'en mai et août 2011.

Les concentrations de  $N_2O$  augmentent en fonction de celles du  $NO_3$  et du  $NO_2$  (Figure 4 a, b). En effet, en complément de l'enrichissement de la matière organique, les activités dénitrifiantes et nitrifiantes opérant respectivement dans les compartiments benthique et pélagique, ont augmenté les concentrations de  $N_2O$  (Garnier et al., 2006, 2009).

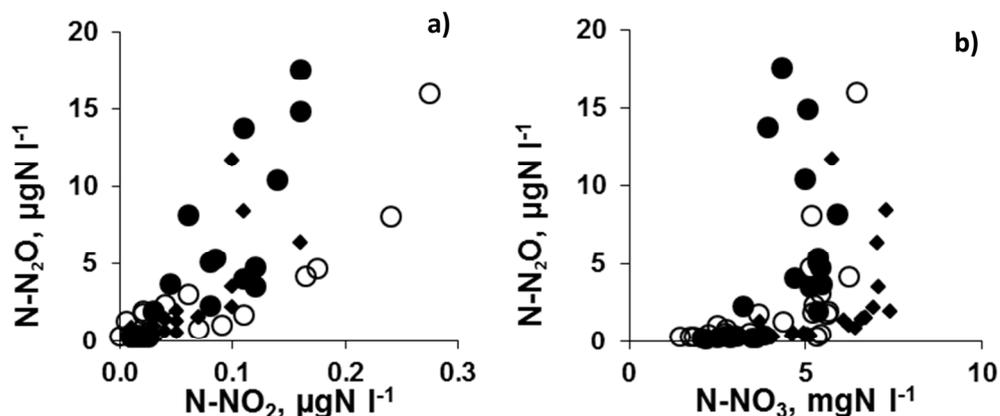


Figure 4. Concentrations de  $N_2O$  en fonction de a)  $NO_2$  ( $\mu gN l^{-1}$ ) et b)  $NO_3$  ( $mgN l^{-1}$ ) mesurées en mai, juillet et octobre de l'année 2010.

## 2.2. Émissions de dioxyde de carbone du réseau hydrologique, comparaison avec N<sub>2</sub>O et CH<sub>4</sub>.

Le calcul des flux et la réalisation des bilans des gaz à effet de serre mettent en évidence que le réseau hydrologique de la Seine est une source d'émissions pour les trois gaz (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et N<sub>2</sub>O) (Figure 5). Plus précisément, les émissions estivales de CO<sub>2</sub> (980 10<sup>3</sup> kgC-CO<sub>2</sub> j<sup>-1</sup>) sont supérieures aux émissions hivernales (390 10<sup>3</sup> kgC-CO<sub>2</sub> j<sup>-1</sup>). Les émissions de CH<sub>4</sub> diffèrent peu en été (1165 kgC-CH<sub>4</sub> j<sup>-1</sup>) et en hiver 1130 kgC-CH<sub>4</sub> j<sup>-1</sup>. Les émissions par ébullition en représentent environ la moitié. Les émissions de N<sub>2</sub>O, sont de 800 kgN-N<sub>2</sub>O j<sup>-1</sup> en été et 575 kgN-N<sub>2</sub>O j<sup>-1</sup> en hiver.

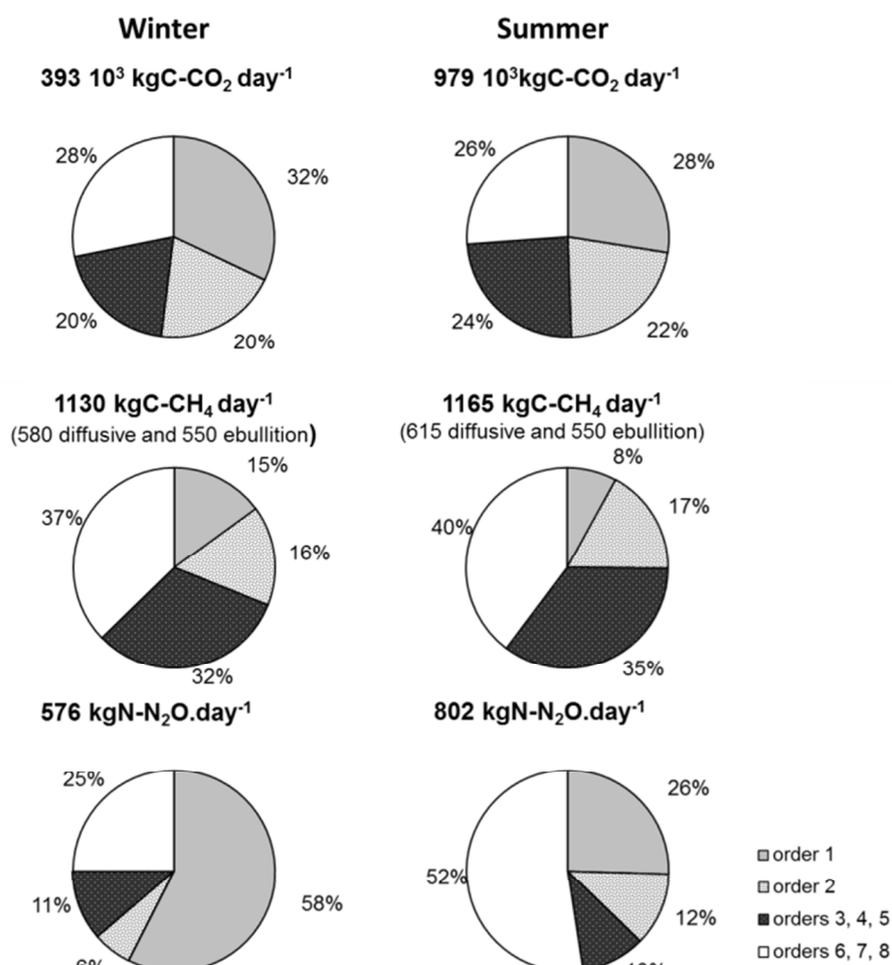


Figure 5. Bilans des émissions des gaz à effet de serre (CO<sub>2</sub>, kgC-CO<sub>2</sub> j<sup>-1</sup> ; CH<sub>4</sub>, kgC-CH<sub>4</sub> j<sup>-1</sup> et N<sub>2</sub>O, kgN-N<sub>2</sub>O j<sup>-1</sup>) du bassin de la Seine selon deux périodes (été et hiver) à partir de mesures prises lors de 14 campagnes (2010 - 2017). Les diagrammes camemberts représentent les pourcentages de gaz émis par les ordres de Strahler (1, 2, 3 à 5 et 6 à 8).

En équivalent CO<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub>eq) et considérant des PRG de 28 pour le CH<sub>4</sub> et 265 pour le N<sub>2</sub>O sur 100 ans, les émissions de CH<sub>4</sub> (ébullition + flux diffusif = 16 10<sup>6</sup> kg CO<sub>2</sub>eq an<sup>-1</sup>) sont 6,5 fois moins élevées que les émissions de N<sub>2</sub>O (105 10<sup>6</sup> kg CO<sub>2</sub>eq an<sup>-1</sup>), elles-mêmes environ dix fois inférieures à celles du CO<sub>2</sub> (105 10<sup>6</sup> kg CO<sub>2</sub>eq an<sup>-1</sup>).

### 3. Discussion

Les émissions indirectes de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) du réseau hydrographique de la Seine ont été quantifiées et comparées aux bilans du méthane (CH<sub>4</sub>) et de l'oxyde nitreux (N<sub>2</sub>O).

Les estimations des émissions de CO<sub>2</sub> montrent qu'elles sont supérieures en été par rapport à l'hiver (pour tous les ordres, hiver :  $393 \cdot 10^3 \text{ kgC-CO}_2 \text{ j}^{-1}$ ; été :  $979 \cdot 10^3 \text{ kgC-CO}_2 \text{ j}^{-1}$ ). En été, les concentrations en matière organique augmentent en lien avec la croissance printanière qui apporte de la matière organique biodégradable aux rivières, et, du fait de la diminution du débit des rivières qui réduit le taux de dilution des apports organiques des STEP. Les processus microbiens et la minéralisation, sont également soutenus par des températures de l'eau plus importantes qui contribuent à l'augmentation des concentrations en CO<sub>2</sub>. Ces tendances ont également été observées pour le CH<sub>4</sub> et le N<sub>2</sub>O et de la même manière, peuvent être liées à l'augmentation de la matière organique ainsi qu'aux apports d'engrais pour le N<sub>2</sub>O.

La moitié des émissions de CO<sub>2</sub> du réseau hydrographique de la Seine proviennent des premiers ordres (1-2) représentant 15 à 20% de la superficie du réseau hydrologique. Ces émissions sont dues à la décomposition allochtone du carbone organique terrestre et à l'apport du carbone inorganique provenant de la respiration des racines ou des eaux souterraines (Richey et al., 2002, Venkiteswaran et al., 2014). Les émissions élevées dans les ordres supérieurs (7-8) peuvent être interprétées comme une réponse à la minéralisation de la matière organique autochtone combinée à celle des effluents des STEP. Cette même tendance a été observée précédemment pour le CH<sub>4</sub> et N<sub>2</sub>O du réseau hydrographique (Garnier et al., 2009, 2013). Dans le réseau hydrographique de la Meuse, où le secteur aval n'est pas soumis à l'impact d'effluents comme ceux de l'agglomération parisienne, les résultats de Borges et al. (2017) montre une diminution des concentrations CO<sub>2</sub> par ordre et proposent que cette diminution serait à relier à l'importance du flux des eaux souterraines enrichies en CO<sub>2</sub> diminuant avec les ordres. Dans la Seine, les mesures de pCO<sub>2</sub> réalisées dans l'aquifère de la Brie (20 000-60 000 ppm, c.-à-d. environ dix fois plus élevées que dans les eaux de surface, Marescaux et al., soumis) montrent bien l'importance des apports par les eaux souterraines, rapidement dégazées en tête de bassin ainsi que l'a décrit Garnier et al. (2009) pour le N<sub>2</sub>O. Il en résulte de plus faibles concentrations dans les ordres médians de la Seine (aval pour la Meuse). Les concentrations en GES plus élevées dans les petits ordres, sont associées à des flux d'émissions également plus élevés reliés aux pentes du bassin, en moyenne plus grandes pour les ordres inférieurs résultant en des vitesses d'échange gazeux ( $k$  et  $k_{600}$ ) supérieures (voir Eq. 2, 3).

Les concentrations des trois GES augmentent le long de l'axe principal du bassin en lien avec les rejets des STEP. L'oxygène dissous (O<sub>2</sub>) montre une tendance opposée. La diminution de l'O<sub>2</sub> dans la colonne d'eau résulte des processus de minéralisation aérobie de la matière organique mais aussi de la nitrification ou encore de la dénitrification benthique, ce qui explique l'augmentation des concentrations en CO<sub>2</sub> (Yoon et al., 2017 ; Marescaux et al., soumis) et du N<sub>2</sub>O (Garnier et al., 2006). En 2011, après l'amélioration des traitements des eaux usées, par la nitrification et la dénitrification dans la STEP principale du bassin (Seine-Aval, 75km en aval de Paris), le pic de N<sub>2</sub>O à l'aval des rejets disparaît. Les rejets des effluents de STEP, riches en matières organiques, dont une partie rejoint le compartiment benthique anoxique conduit à une augmentation en méthane, bien que la méthanogénèse puisse opérer dans la colonne d'eau quand les concentrations élevées en CO<sub>2</sub> permettent son utilisation comme accepteur d'électron terminal. Dans les ordres supérieurs (6, 7, 8) où les vitesses d'échanges gazeux sont plus faibles, les émissions des trois GES représentent de 25% à 50% du flux total.

## **4. Conclusion**

Dans cette étude, nous avons estimé les émissions des gaz à effet de serre (GES) du réseau hydrographique de la Seine, caractérisé par une densité de population élevée et une agriculture très intensive. Nous avons montré que l'hydrosystème de la Seine est sursaturé en GES (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et N<sub>2</sub>O) par rapport aux concentrations atmosphériques. Les émissions les plus importantes des trois GES se situent dans les petits ordres influencés par les sols, les eaux souterraines, et les zones ripariennes humides, mais aussi le long de l'axe principal du bassin en lien avec les apports de matières organiques provenant des effluents des STEP.

Les outils de modélisation biogéochimique permettront d'établir différents scénarios de changements de pressions anthropiques dans le bassin de la Seine et aider à proposer des plans d'actions afin de minimiser les émissions de ces gaz à effet de serre.

## Bibliographie

- Abril, G., S. Bouillon, F. Darchambeau, et al. 2015. Technical Note: Large overestimation of pCO<sub>2</sub> calculated from pH and alkalinity in acidic, organic-rich freshwaters. *Biogeosciences* **12**: 67–78. doi:10.5194/bg-12-67-2015
- Abril, G., J.-M. Martinez, L. F. Artigas, et al. 2014. Amazon River carbon dioxide outgassing fuelled by wetlands. *Nature* **505**: 395–8. doi:10.1038/nature12797
- Alshboul, Z. 2016. Water management practices and anthropogenic carbon sources alter the patterns of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> emissions from inland waters. doi:10.1021/acs.est.5b01525.
- Bastviken, D., J. Cole, M. Pace, et L. Tranvik. 2004. Methane emissions from lakes: Dependence of lake characteristics, two regional assessments, and a global estimate. *Global Biogeochem. Cycles* **18**: 1–12. doi:10.1029/2004GB002238
- Bastviken, D., L. J. Tranvik, J. Downing, J., Crill, P. M., et A. Enrich-prast. 2011. Freshwater Methane Emissions Offset the Continental Carbon Sink. *Science* (80-. ). **331**: 50. doi:10.1126/science.1196808
- Borges, A. V., G. Abril, F. Darchambeau, C. R. Teodoru, J. Deborde, L. O. Vidal, T. Lambert, et S. Bouillon. 2015a. Divergent biophysical controls of aquatic CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> in the World's two largest rivers. *Sci. Rep.* **5**: 15614. doi:10.1038/srep15614
- Borges, A. V., F. Darchambeau, C. R. Teodoru, et al. 2015b. Globally significant greenhouse-gas emissions from African inland waters. *Nat. Geosci.* **8**: 637–642. doi:10.1038/ngeo2486
- Borges, A. V., F. Darchambeau, T. Lambert, et al. 2017. Effects of Agricultural Land Use on Fluvial Carbon Dioxide, Methane and Nitrous Oxide Concentrations in a Large European River, the Meuse (Belgium). *Sci. Total Environ.* **610–611**: 342–355. doi:10.1016/j.scitotenv.2017.08.047
- Butman, D., et P. Raymond. 2011. Significant efflux of carbon dioxide from streams and rivers in the United States. *Nat. Geosci.* **4**: 839–842. doi:10.1038/ngeo1294
- Ciais, P., C. Sabine, G. Bala, et al. 2013. Carbon and Other Biogeochemical Cycles. *Clim. Chang.* 2013 - Phys. Sci. Basis 465–570. doi:10.1017/CBO9781107415324.015
- Cole, J. J., Y. T. Prairie, N. F. Caraco, et al. 2007. Plumbing the Global Carbon Cycle: Integrating Inland Waters into the Terrestrial Carbon Budget. *Ecosystems* **10**: 172–185. doi:10.1007/s10021-006-9013-8
- Denfeld, B. A., K. E. Frey, W. V. Sobczak, P. J. Mann, and R. M. Holmes. 2013. Summer CO<sub>2</sub> evasion from streams and rivers in the Kolyma river basin, north-east Siberia. *Polar Res.* **32**: 1–15. doi:10.3402/polar.v32i0.19704
- Division Physical Sciences, and NOAA Earth System Research Laboratory. CO<sub>2</sub> Scripps program. Phys. Sci. Div.
- Ducharne, A. 2008. Importance of stream temperature to climate change impact on water quality. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* **12**: 797–810. doi:10.5194/hess-12-797-2008
- Duchemin, É., M. Lucotte, R. Canuel, G. Queiroz, Aldo, C. Alemeida, Diane, C. Pereira, Hudson, et J. Dezincourt. 2000. Comparison of greenhouse gas emissions from an old tropical reservoir with those from others reservoirs worldwide. *Verh. Internat. Verein. Limnol.* **27**: 1391–1395. doi:10.1007/s00330-011-2364-3.
- Garnier, J., G. Billen, et A. Cébron. 2007. Modelling nitrogen transformations in the lower Seine river and estuary (France): Impact of wastewater release on oxygenation and N<sub>2</sub>O emission. *Hydrobiologia* **588**: 291–302. doi:10.1007/s10750-007-0670-1
- Garnier, J., G. Billen, G. Vilain, A. Martinez, M. Silvestre, E. Mounier, et F. Toche. 2009. Nitrous

- oxide (N<sub>2</sub>O) in the Seine river and basin: Observations and budgets. *Agric. Ecosyst. Environ.* **133**: 223–233. doi:10.1016/j.agee.2009.04.024
- Garnier, J., A. Cébron, G. Talleg, G. Billen, M. Sebilo, et A. Martinez. 2006. Nitrogen behaviour and nitrous oxide emission in the tidal Seine River estuary (France) as influenced by human activities in the upstream watershed. *Biogeochemistry* **77**: 305–326. doi:10.1007/s10533-005-0544-4
- Garnier, J., G. Vilain, M. Silvestre, et al. 2013. Budget of methane emissions from soils, livestock and the river network at the regional scale of the Seine basin (France). *Biogeochemistry* **116**: 199–214. doi:10.1007/s10533-013-9845-1
- Guérin, F., G. Abril, S. Richard, B. Burban, C. Reynouard, P. Seyler, et R. Delmas. 2006. Methane and carbon dioxide emissions from tropical reservoirs: Significance of downstream rivers. *Geophys. Res. Lett.* **33**: 1–6. doi:10.1029/2006GL027929
- Hartmann, D. J., A. M. G. Klein Tank, M. Rusticucci, et al. 2013. Observations: Atmosphere and Surface. *Clim. Chang. 2013 Phys. Sci. Basis. Contrib. Work. Gr. I to Fifth Assess. Rep. Intergov. Panel Clim. Chang.* 159–254. doi:10.1017/CBO9781107415324.008
- Huang, W., Y. Bi, Z. Hu, K. Zhu, W. Zhao, et X. Yuan. 2015. Spatio-temporal variations of GHG emissions from surface water of Xiangxi River in Three Gorges Reservoir region, China. *Ecol. Eng.* **83**: 28–32. doi:10.1016/j.ecoleng.2015.04.088
- Jones, J. B., et P. J. Mulholland. 1998. Influence of drainage basin topography and elevation on carbon dioxide and methane supersaturation of stream water. *Biogeochemistry* **40**: 57–72. doi:10.1023/A:1005914121280
- Kempe, S. 1982. Long-term records of CO<sub>2</sub> pressure fluctuations in fresh waters. *Transp. carbon Miner. major world rivers, part 1* 91–332.
- Kempe, S. 1984. Sinks of the anthropogenically enhanced carbon cycle in surface fresh waters. *J. Geophys. Res.* **89**: 4657. doi:10.1029/JD089iD03p04657
- Kroeze, C., E. Dumont, et S. Seitzinger. 2010. New Estimates of Global Emissions of N<sub>2</sub>O from Rivers and Estuaries. *J. Integr. Environ. Sci.* **2**: 159–165. doi:10.1080/1943815X.2010.496789
- Martinez-Cruz, K., R. Gonzalez-Valencia, A. Sepulveda-Jauregui, F. Plascencia-Hernandez, Y. Belmonte-Izquierdo, and F. Thalasso. 2017. Methane emission from aquatic ecosystems of Mexico City. *Aquat. Sci.* **79**: 159–169. doi:10.1007/s00027-016-0487-y
- McGinnis, D. F., N. Bilsley, M. Schmidt, P. Fietzek, P. Bodmer, K. Premke, A. Lorke, et S. Flury. 2016. Deconstructing Methane Emissions from a Small Northern European River: Hydrodynamics and Temperature as Key Drivers. *Environ. Sci. Technol.* **50**: 11680–11687. doi:10.1021/acs.est.6b03268
- Myhre, G., D. Shindell, F.-M. Bréon, et al. 2013. Anthropogenic and Natural Radiative Forcing. *Clim. Chang. 2013 Phys. Sci. Basis. Contrib. Work. Gr. I to Fifth Assess. Rep. Intergov. Panel Clim. Chang.* 659–740. doi:10.1017/CBO9781107415324.018
- Pierrot, D., D. E. Lewis, et D. W. R. Wallace. 2006. MS Excel Program Developed for CO<sub>2</sub> System Calculations. ORNL/CDIAC-105a. Carbon Dioxide Inf. Anal. Center, Oak Ridge Natl. Lab. U.S. Dep. Energy, Oak Ridge, Tennessee. doi:10.3334/CDIAC/otg.CO2SYS\_XLS\_CDIAC105a
- QGIS Development Team. 2012. QGIS Geographic Information System 2.12. Open Source Geospatial Found.
- Rajkumar, A. N., J. Barnes, R. Ramesh, R. Purvaja, et R. C. Upstill-goddard. 2008. Methane and nitrous oxide fluxes in the polluted Adyar River and estuary, SE India. *Mar. Pollut. Bull.* **56**: 2043–2051. doi:10.1016/j.marpolbul.2008.08.005

- Ran, L., X. X. Lu, et S. Liu. 2017. Dynamics of riverine CO<sub>2</sub> in the Yangtze River fluvial network and their implications for carbon evasion. *Biogeosciences* **14**: 2183–2198. doi:10.5194/bg-14-2183-2017
- Raymond, P. A., C. J. Zappa, D. Butman, et al. 2012. Scaling the gas transfer velocity and hydraulic geometry in streams and small rivers. *Limnol. Oceanogr. Fluids Environ.* **2**: 41–53. doi:10.1215/21573689-1597669
- Regnier, P., P. Friedlingstein, P. Ciais, et al. 2013. Anthropogenic perturbation of the carbon fluxes from land to ocean. *Nat. Geosci.* **6**: 597–607. doi:10.1038/ngeo1830
- Richey, J. E., J. M. Melack, A. K. Aufdenkampe, V. M. Ballester, et L. L. Hess. 2002. Outgassing from Amazonian rivers and wetlands as a large tropical source of atmospheric CO<sub>2</sub>. *Nature* **416**: 617–620. doi:10.1038/416617a
- Sawakuchi, H. O., D. Bastviken, A. O. Sawakuchi, A. V. Krusche, M. V. R. Ballester, et J. E. Richey. 2014. Methane emissions from Amazonian Rivers and their contribution to the global methane budget. *Glob. Chang. Biol.* **20**: 2829–2840. doi:10.1111/gcb.12646
- Schade, J. D., J. Bailio, et W. H. McDowell. 2016. Greenhouse gas flux from headwater streams in New Hampshire, USA: Patterns and drivers. *Limnol. Oceanogr.* **61**: S165–S174. doi:10.1002/lno.10337
- Seitzinger, S. P., C. Kroeze, et R. V. Styles. 2000. Global distribution of N<sub>2</sub>O emissions from aquatic systems: Natural emissions and anthropogenic effects. *Chemosph. - Glob. Chang. Sci.* **2**: 267–279. doi:10.1016/S1465-9972(00)00015-5
- Soumis, N., É. Duchemin, R. Canuel, et M. Lucotte. 2004. Greenhouse gas emissions from reservoirs of the western United States. *Global Biogeochem. Cycles* **18**: 1–11. doi:10.1029/2003GB002197
- Stanley, E. H., N. J. Casson, S. T. Christel, J. T. Crawford, L. C. Loken, and S. K. Oliver. 2016. The ecology of methane in streams and rivers: Patterns, controls, and global significance. *Ecol. Monogr.* **86**: 146–171. doi:10.1890/15-1027.1
- Teodoru, C. R., F. C. Nyoni, A. V. Borges, F. Darchambeau, I. Nyambe, et S. Bouillon. 2015. Dynamics of greenhouse gases (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O) along the Zambezi River and major tributaries, and their importance in the riverine carbon budget. *Biogeosciences* **12**: 2431–2453. doi:10.5194/bg-12-2431-2015
- Turner, P. A., T. J. Griffis, X. Lee, J. M. Baker, R. T. Venterea, et J. D. Wood. 2015. Indirect nitrous oxide emissions from streams within the US Corn Belt scale with stream order. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **112**: 201503598. doi:10.1073/pnas.1503598112
- Venkiteswaran, J. J., S. L. Schiff, et M. B. Wallin. 2014. Large carbon dioxide fluxes from headwater boreal and sub-boreal streams. *PLoS One* **9**: 22–25. doi:10.1371/journal.pone.0101756
- Wang, X., Y. He, X. Yuan, et al. 2017. Greenhouse gases concentrations and fluxes from subtropical small reservoirs in relation with watershed urbanization. *Atmos. Environ.* **154**: 225–235. doi:10.1016/j.atmosenv.2017.01.047
- Wanninkhof, R. 1992. Relationship Between Wind Speed and Gas Exchange. *J. Geophys. Res.* **97**: 7373–7382. doi:10.1029/92JC00188
- Weiss, R. F. 1974. Carbon dioxide in water and seawater: the solubility of a non-ideal gas. *Mar. Chem.* **2**: 203–215. doi:10.1016/0304-4203(74)90015-2
- Weiss, R. F., et B. A. Price. 1980. Nitrous oxide solubility in water and seawater. *Mar. Chem.* **8**: 347–359. doi:10.1016/0304-4203(80)90024-9
- Wilke, C. R., et P. Chang. 1955. Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. *AIChE J.* **1**: 264–270. doi:10.1002/aic.690010222

- Yoon, T. K., H. Jin, M. S. Begum, N. Kang, and J.-H. Park. 2017. CO<sub>2</sub> outgassing from an urbanized river system fueled by wastewater treatment plant effluents. *Environ. Sci. Technol.* 51: 10459–10467. doi:10.1021/acs.est.7b02344
- Yu, Z., H. Deng, D. Wang, M. Ye, Y. Tan, Y. Li, Z. Chen, and S. Xu. 2013. Nitrous oxide emissions in the Shanghai river network: Implications for the effects of urban sewage and IPCC methodology. *Glob. Chang. Biol.* 19: 2999–3010. doi:10.1111/gcb.12290

***Remerciements***

Le projet C-CASCADES (<https://c-cascades.ulb.ac.be/>) a été financé par le programme de recherche et d'innovation Horizon 2020 de l'Union européenne dans le cadre de la convention de subvention Marie Skłodowska-Curie n°64305. Une bourse de thèse a été attribuée à Audrey Marescaux dans le cadre de ce projet. Nous remercions le programme PIREN-Seine pour son soutien financier aux campagnes de terrain et analyses au laboratoire.