
**Etude du dioxyde de carbone,
du méthane et du protoxyde d'azote
dans 4 cours d'eau en Wallonie
et variabilité longitudinale dans l'Ourthe.**



**Mémoire présenté par AURE BEULEN en vue de
l'obtention du diplôme de master en Biologie des
Organismes et Ecologie**

Sous la direction de M. ALBERTO VIEIRA BORGES

Année académique 2011-2012

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier Monsieur Alberto Borges de m'avoir permis de travailler dans son laboratoire, mais aussi pour ses conseils avisés.

Mes plus vifs remerciements à Monsieur François Darchambeau pour sa précieuse aide tant au laboratoire que sur le terrain ainsi que pour les nombreux conseils et recommandations.

Marc-Vincent Commarieu, Jérôme Harley, Stephan Hoornaert, Bruno Delille et Willy Champenois merci pour vos conseils, votre aide et votre sympathie. Cette année n'aurait vraiment pas été la même sans vous !

Pour leur aide sur le terrain, je remercie Fleur Roland, Elodie Raimondi, Stephan Hoornaert, François Darchambeau, Benjamin, François Ernotte et mon papa, Jacques Beulen. Encore merci d'avoir passé plusieurs de vos lundis matin sur le terrain avec moi.

Un merci tout particulier à Fleur Roland pour son aide et sa compagnie au laboratoire notamment lors du dosage des nutriments.

Je voudrais également remercier Monsieur Jean-Pierre Thomé de m'avoir ouvert les portes de son laboratoire ainsi que d'avoir accepté de faire partie de mon jury.

Merci également aux 3 autres membres de mon jury, Monsieur Jean-François Delière, Alberto Borges et François Darchambeau pour l'attention qu'ils portent à mon travail.

Merci à Etienne Everbecq de l'Aquapôle (Université de Liège) de nous avoir fourni les données de PEGASE relatives à l'occupation des sols dans les bassins versants concernés par cette étude.

Merci également à Delphine Pontegnien de la Direction générale opérationnelle de la Mobilité et des Voies hydrauliques pour son aide dans l'obtention des mesures de débit ainsi qu'à Rémy Frère de la SPGE pour les informations concernant l'état des lieux de l'assainissement dans les sous bassins concernés par l'étude.

MERCI à tous !

Résumé

L'émission des gaz à effet de serre (GES) par l'activité humaine augmente le phénomène d'effet de serre naturel. Les 3 GES les plus importants sont le CO_2 , le CH_4 et le N_2O , il est donc impératif de mieux comprendre leur formation et leur flux. Il est établi que les eaux continentales (rivières, fleuves, lacs) sont des sources de ces GES vers l'atmosphère, cependant, leur quantification n'est basée que sur des données généralement avec une faible couverture spatiale. Par exemple, à ce jour, aucune estimation des flux de GES des eaux continentales n'a été menée en Belgique.

Dans ce travail, 4 rivières à proximité de Liège (Meuse, Ourthe, Geer et Ruisseau du Blanc gravier) ont été étudiées afin de mieux comprendre les flux de ces 3 gaz dans ces écosystèmes. Les 4 sites ont été choisis pour couvrir un gradient de taille (ruisseau à fleuve), d'influence anthropique sur le bassin versant (forêts à sols principalement agricoles). Des prélèvements le long de l'Ourthe en fin d'étiage et en décrue ont également été effectués afin d'appréhender la variabilité spatiale de ce cours d'eau.

Des prélèvements ont été effectués de façon hebdomadaire de février 2011 à juillet 2012, mais aussi les 21 et 22 septembre 2011 et les 14 et 15 mars 2012 pour les suivis longitudinaux sur l'Ourthe. Une série de variables complémentaires ont été acquises (conductivité, température, oxygène, matière en suspension, chlorophylle-a, nutriments inorganiques, alcalinité totale) pour comprendre la dynamique des 3 GES (CO_2 , CH_4 et N_2O). La dynamique des 3 GES a été décrite en fonction du cycle hydrologique (débit), et des variations de l'activité biologique.

Les flux de CO_2 , CH_4 et N_2O de l'eau vers l'atmosphère sont tous positifs, plaçant les cours d'eau étudiés comme source en GES pour l'atmosphère. Les flux de CO_2 et de N_2O sont modestes par rapport à ceux sur les bassins versants alors que les ceux de CH_4 sont plus importante vis-à-vis des flux des bassins versants, en particulier pour le Geer et la Meuse.

Table des matières

1.	Introduction.....	1
1.1	Cycles globaux	1
1.1.1	Cycle du CO ₂	1
1.1.2	Cycle du CH ₄	4
1.1.2.1	<i>Formation du CH₄</i>	6
1.1.2.2	<i>Oxydation anaérobie du CH₄</i>	6
1.1.2.3	<i>Oxydation aérobie du CH₄</i>	6
1.1.2.4	<i>Emission du CH₄ vers l'atmosphère</i>	7
1.1.3	Cycle du N ₂ O.....	8
1.1.3.1	Nitrification.....	9
1.1.3.2	Dénitrification.....	10
1.1.4	Dynamique saisonnière du CO ₂ , NH ₄ et N ₂ O en rivières tempérées et tropicales.....	10
1.1.4.1	<i>En rivières tempérées</i>	10
1.2	But du mémoire.....	14
2.	Matériel et méthode	15
2.1	Description des sites.....	15
2.1.1	Sous bassin hydrographique de l'Ourthe	16
2.1.1.1	<i>Description générale du sous bassin</i>	16
2.1.1.2	<i>Résumé des pressions anthropiques</i>	17
2.1.1.3	<i>Atteinte du bon état</i>	19
2.1.1.4	<i>Le Ruisseau du Blanc Gravier</i>	19
2.1.2	Sous bassin hydrographique Meuse aval	20
2.1.2.1	<i>Description générale du sous bassin</i>	20
2.1.2.2	<i>Résumé des pressions anthropiques</i>	21
2.1.2.3	<i>Le Geer</i>	22
2.1.2.4	<i>Atteinte du bon état</i>	22
2.2	Prélèvements et mesures in-situ.....	23
2.3	Analyses de laboratoire.....	23
2.4	Calcul de la pression partielle en CO ₂ et du transfert des gaz avec l'atmosphère.....	27
3.	Résultats.....	29
3.1	Suivi hebdomadaire.....	29
3.1.1	Débit, température, conductivité, pH, alcalinité totale, MES et chlorophylle-a.....	29
3.1.2	Les gaz.	33
3.1.3	Nutriments	36
3.2	Suivi longitudinal	39

4. Discussion.....	41
5. Conclusion et perspectives.....	49

Références

Annexes

Liste des abréviations

DCO : demande chimique en oxygène

DHI : district international hydrographique

DIC : carbone inorganique dissout (dissolve inorganic carbon)

EH : équivalent habitant

F : Flux

GES : gas à effet de serre

IBGQ : indice de qualité biologique

IPPC : Integrated Pollution Prevention and Control

k : constante de diffusion d'un gaz

k_{600} : constante de diffusion d'un gaz normée au nombre de Schmidt de 600

$k_{x,y}$: vitesse de transfert du gaz x à la température t

MES : matière en suspension

n : intervenant dans le calcul du flux, fraction comprise entre $1/2$ et $2/3$ dépendante de l'aspect de la surface de l'eau.

PGR : potentiel de réchauffement global

ppm : partie par million

Ptot : phosphore total

R^2 : coefficient de corrélation

$Sc_{x,t}$: nombre de Schmidt du gaz x à la température t

SRP : soluble reactive phosphorus

1. Introduction

L'environnement dans lequel nous vivons est soumis depuis la nuit des temps à un effet de serre naturel dû à la présence de certains gaz dans l'atmosphère entourant notre planète. Le CO₂ et la vapeur d'eau sont 2 des plus grands contributeurs à la partie naturelle de ce processus. En plus de ces 2 facteurs, l'ozone peut également être cité dans les composants naturels importants pour la vie sur terre et fortement influencé par les gaz à effet de serre (GES). Actuellement, la notion d'effet de serre est souvent considérée comme un phénomène nocif, négatif. Cependant, sans l'action des GES présents dans l'atmosphère, la température moyenne de la terre serait de - 19°C. La température moyenne actuelle étant de + 17°C, la vie telle que nous la connaissons serait dès lors impossible (vanLoon et Duffy, 2011). Un équilibre naturel c'est donc développé au fil de l'évolution de la terre, parfois ponctué de maxima ou de minima.

En 1938, G. S. Callendar a résolu une série d'équations permettant de relier les GES aux changements climatiques. Des gaz tels que le CO₂, le CH₄ et le N₂O sont devenus les GES les plus importants depuis la révolution industrielle (Le Treut *et al.*, 2007) et ont un impact sur l'évolution du climat de notre planète. La connaissance des cycles de ces composés est donc primordiale afin de pouvoir prédire le mieux possible leur devenir dans notre environnement et leur implication dans les phénomènes de changements climatiques (Aufdenkampe *et al.*, 2011). La mise en place de systèmes de gestion des émissions anthropiques de GES pourra donc tenir compte de ces données afin de mieux préserver notre planète tout en intégrant les contraintes économiques.

1.1 Cycles globaux

1.1.1 Cycle du CO₂

Durant le millénaire précédant la révolution industrielle, le taux de CO₂ dans l'atmosphère était relativement stable, sa valeur oscillant de 10 ppm à une valeur proche de 280 ppm. Le taux de CO₂ dans l'atmosphère a cependant subi de fortes variations lors des aires glaciaires-interglaciaires (180 à 280 ppm)(Watson *et al.*, 1990). Depuis 1750 et la révolution industrielle, la concentration atmosphérique en CO₂ a augmenté jusqu'à une valeur proche de 380 ppm en 2005 (Denman *et al.*, 2007).

L'émission de CO₂ par l'activité humaine est considérée comme le plus grand facteur anthropique contribuant aux changements climatiques, plaçant le dioxyde de carbone en première position dans le classement des GES les plus problématiques (Denman *et al.*, 2007). Les rejets de CO₂ dû à l'utilisation des combustibles fossiles représentent la principale source anthropique de CO₂ dans l'atmosphère, contrairement aux rejets de méthane et de protoxyde d'azote qui sont principalement dus à l'agriculture (IPCC, 2007).

Les principales sources anthropiques de CO₂ dans l'atmosphère proviennent donc de l'utilisation des combustibles fossiles, mais aussi de la production de ciment ou de la déforestation (Denman *et al.*, 2007). La fraction naturelle du CO₂ atmosphérique provient elle de différentes sources. La respiration hétérotrophe dans le milieu terrestre et aquatique, les éruptions volcaniques, etc..., sont quelques-unes de ces sources naturelles de CO₂.

Il est donc important de cerner toutes les composantes du cycle du CO₂ afin de faire une estimation correcte des rejets anthropiques.

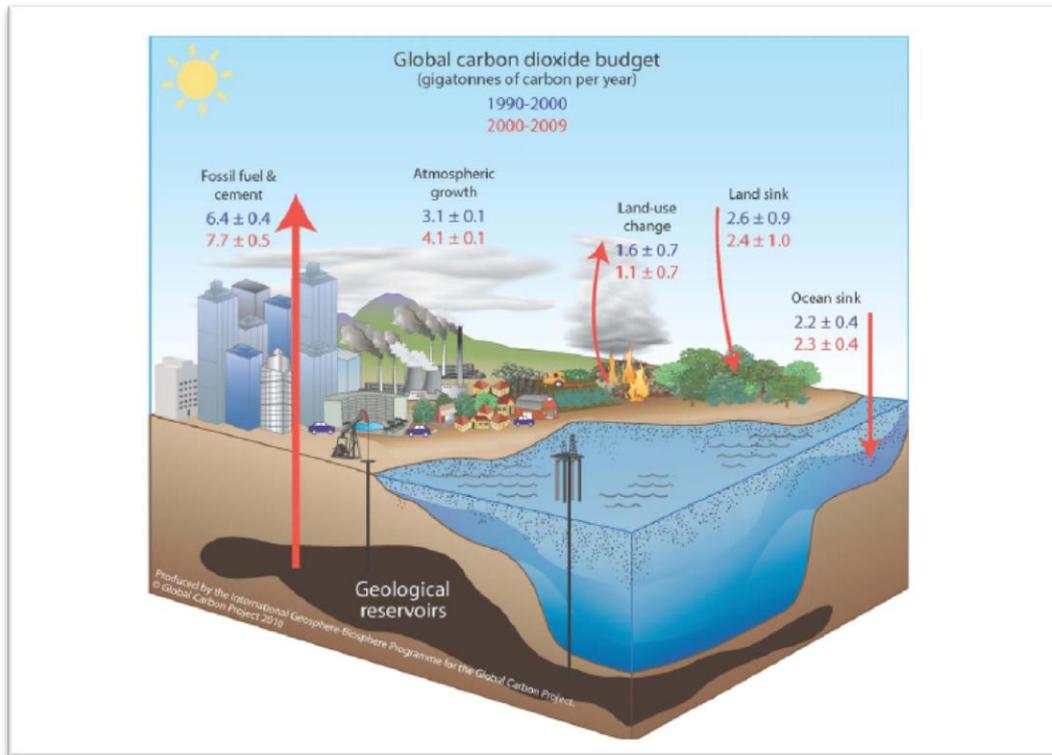


Figure 1 : cycle global du dioxyde de carbone (Friedlingstein *et al.*, 2010)

Le CO₂ présent dans la biosphère est reparti dans 3 réservoirs majeurs : le terrestre, l'océanique et l'atmosphérique. Les 2 premiers sont généralement considérés comme des réservoirs actifs biologiquement, alors que le troisième effectue la connexion entre les 2 premiers (IPCC, 2001, Siegenthaler et Sarmiento, 1993, Bolin, 1981).

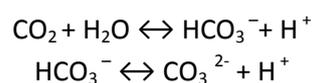
Le flux de CO₂ entre l'atmosphère et le compartiment terrestre montre clairement que ce dernier se comporte comme un puits, absorbant $2.4 \pm 1,0$ petagrammes de carbone (Pg C) an⁻¹ (cf. **figure 1**) (Friedlingstein *et al.*, 2010). La respiration hétérotrophe présente dans ce milieu est donc plus que compensée par l'intégration de CO₂ par les organismes photosynthétiques (Cole *et al.*, 2007).

Les équations régissant ces 2 phénomènes sont les suivantes :

- Photosynthèse : $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$
- Respiration hétérotrophe : $\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Où CH₂O représente de façon simplifiée la matière organique.

La **figure 1** montre un flux de CO₂ de l'atmosphère vers le compartiment aquatique et plus précisément vers les océans. Cet échange constant découle du fait que le dioxyde de carbone entrant dans les couches supérieures de l'océan réagit immédiatement avec l'eau pour former des ions bicarbonates et carbonates (Denman *et al.*, 2007).



Un transport entre le compartiment terrestre et le compartiment océanique peut avoir lieu grâce aux cours d'eau. Dans la plupart des modèles, les cours d'eau ne sont considérés que comme de simples conduits amenant le CO₂ dissous sous forme d'ions carbonates ou bicarbonates des lieux d'émission (compartiment terrestre) vers les estuaires. Cela peut être observé dans des articles datant des années 1970-1980 (Schlesinger et Melack, 1981) qui considéraient que le transport de carbone organique dans les rivières était un petit flux dans le cycle global. Actuellement, le compartiment aquatique terrestre est reconnu comme jouant un rôle dans le cycle du carbone malgré la petite fraction de surface terrestre qu'il occupe (Dean et Gorham, 1998, Cole *et al.*, 2007, Battin *et al.*, 2009). Ce rôle n'est pas encore unanimement reconnu par la communauté scientifique pour ce qui est du CO₂, mais des travaux suggèrent que les réactions biogéochimiques se déroulant en son sein réduiraient le flux entrant (2,9 PgC an⁻¹) dans les rivières à une valeur de 0,9 PgC an⁻¹ dans l'eau délivrée aux océans (cf **Figure 2**) (Cole *et al.*, 2007). Le retrait de carbone se fait par enfouissement sous forme organique dans les sédiments (principalement lacustres) et par émission vers l'atmosphère sous forme de CO₂ produit lors de la dégradation de la matière organique par les organismes hétérotrophes. Remarquons que l'émission globale de CO₂ par les eaux continentales est non-négligeable dans le bilan de flux global, représentant près de 35% du puits global de CO₂ par les océans (Cole *et al.*, 2007).

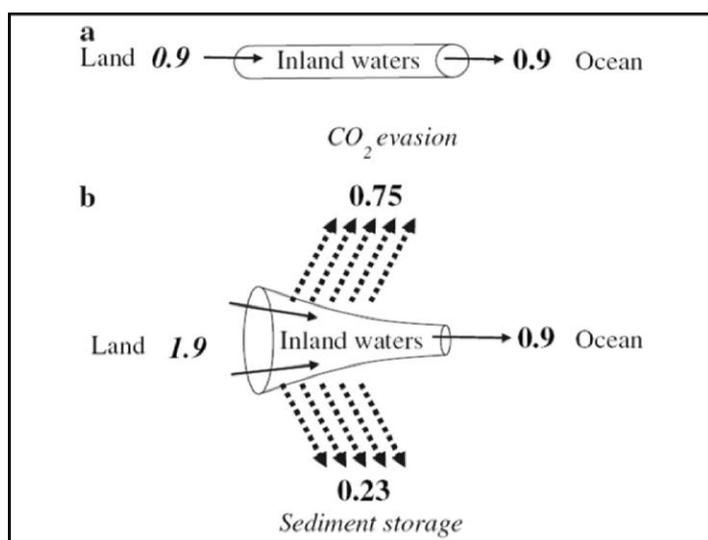


Figure 2 : vue simplifiée et schématique du rôle du compartiment aquatique terrestre dans le cycle du carbone en Pg C an⁻¹. a: ancienne conception où le rôle n'est que le transport passif entre le compartiment terrestre et océanique. b: nouvelle conception, conduit actif, du rôle du système aquatique terrestre dans le transport et la modification de flux de carbone organique et inorganique entre les différents compartiments. D'après (Cole *et al.*, 2007)

De plus, le compartiment aquatique terrestre (lacs naturels et artificiels, rivières, fleuves...), a vu sa contribution au cycle global du carbone changer suite aux perturbations anthropiques. Ces changements continuent à s'opérer suite aux perturbations climatiques et à la création de petits points d'eau par l'homme. Ceux-ci sont principalement des réservoirs d'eau, utilisés pour l'irrigation et l'abreuvement du bétail représentant dans les premières années après leur création une source importante de CO₂ et de CH₄ (Tranvik *et al.*, 2009). La plupart des écosystèmes aquatiques ayant une respiration hétérotrophe supérieure à la production primaire nette (PPN), ils ont une valeur de production nette de l'écosystème (PNE) négative et sont donc dépendants d'apports de carbone organique provenant de l'écosystème terrestre. Cette valeur négative de la PNE induit aussi une sur-saturation de l'eau en CO₂ incluant ainsi les lacs et rivières dans le cycle global du CO₂ comme source pour l'atmosphère (Cole et Caraco, 2001)(cf. **tableau 1**).

Le carbone organique entrant dans le système aquatique via les eaux de ruissèlement va donc subir différents destins. Il peut tout d'abord être métabolisé par des bactéries hétérotrophes ou subir une photolyse ce qui va induire une production de CO₂ dans l'eau suivie d'un dégazage vers

l'atmosphère (Cole *et al.*, 2007). Le carbone organique dissous leur servant de substrat provient en grande partie de la biosphère terrestre, celui-ci étant jusqu'il y a peu considéré comme récalcitrant et intervenant peu dans le cycle global car peu dégradable (Battin *et al.*, 2009). Cependant, les rejets annuels de carbone à partir des eaux douces (0.9Pg an⁻¹ d'après Cole *et al.* (2007)) comme Tranvik *et al.* (2009) le font remarquer, sont du même ordre de grandeur que les émissions dues à la combustion de carburants fossiles, à la déforestation ou encore au carbone capté par les océans (6,4PgC ; 1,6Pg ; et 2,6Pg respectivement) (Burgermeister, 2007). Il faut aussi remarquer que non seulement les flux intégrés par surface sont significatifs, mais aussi que les flux moyens de CO₂ par unité de surface dans les systèmes aquatiques continentaux sont un de deux ordres de grandeur plus intenses que dans les océans (**Tableau 1**).

Le deuxième destin pour le carbone organique présent dans les cours d'eau est le stockage dans le lit de celui-ci ou dans un lac qu'il approvisionnerait. Le stockage de carbone organique dans les lacs représente une grande partie du carbone stocké dans le réservoir aquatique. En effet, on retrouve plus de carbone organique stocké dans les lacs que dans les océans. L'importance de ce stockage en milieu d'eau douce est due à la plus grande productivité de ce milieu, mais aussi à la combinaison entre l'influence d'une sédimentation rapide avec un haut taux de préservation (Cole *et al.*, 2007).

Tableau 1: flux globaux de CO₂ de différents écosystèmes aquatiques avec l'atmosphère (les flux positifs correspondant à une émission vers l'atmosphère et les flux négatifs correspondant à une absorption à partir de l'atmosphère).

	Flux par unité de surface (mol m ⁻² an ⁻¹)	Surface (10 ⁶ km ²)	Flux intégré (PgC an ⁻¹)	Référence
Rivières	53.6	0.36	0.23	(Cole <i>et al.</i> , 2007)
Lacs	1.6-3.3	3.74	0.07-0.15	(Cole <i>et al.</i> , 2007)
Lacs artificiels	46.7	0.50	0.28	(Cole <i>et al.</i> , 2007)
Estuaires	20.5	1.10	0.27	(Laruelle <i>et al.</i> , 2010)
Océans	-0.5	362	-2.3	(Friedlingstein <i>et al.</i> , 2010)

1.1.2 Cycle du CH₄

Les émissions globales de CH₄ représentent une petite fraction si on parle en termes de carbone, mais deviennent beaucoup plus importantes si on considère le potentiel de réchauffement global (PRG) qui lui est associé (Bastviken *et al.*, 2011). Son PRG est de 21, exprimé en équivalents CO₂, ce qui le place au deuxième rang dans le classement des GES anthropiques les plus problématiques (Baird, 1999). Il intervient pour à peu près 20% de l'effet de serre (Bastviken *et al.*, 2004) et représente au moins 25% du puits terrestre en carbone (Bastviken *et al.*, 2011). Les eaux douces émettent à elles seules 0.103 Pg de CH₄ an⁻¹, ce qui exprimé en équivalent CO₂ correspond à 0,65Pg de C (CO₂ eq.) par an. Le **tableau 2** reprend les sources et puits de CH₄ globaux naturels et anthropiques.

Tableau 2: sources et puits de CH₄, naturels et anthropiques* (en Tg CH₄ an⁻¹) (Watson *et al.*, 1990).

Libération annuelle (Tg CH ₄ an ⁻¹)	
Sources	
Zones humides naturelles	115
Rizières*	110
Fermentation entérique du bétail*	80
combustion de biomasse	40
Termites	40
Décharges*	40
Mines de charbons*	35
Océans	10
Eaux douces	5
Puits	
Oxydation par les sols	30
Réaction avec les OH dans l'atmosphère	500

Comme le **Tableau 3** le montre, les différents écosystèmes aquatiques présentent des flux de CH₄ relativement importants. Il faut aussi remarquer que non seulement les flux intégrés par surface sont significatifs mais aussi que les flux moyens de CH₄ par unité de surface dans les systèmes aquatiques continentaux sont deux à quatre ordres de grandeur plus intenses que dans les océans (**Tableau 3**). Il faut noter que dans le cas des rivières et des estuaires, seuls les flux diffusifs ont été pris en compte, le flux total de CH₄ est donc sous-estimé car les flux ébullitifs n'ont pas été intégrés dans l'estimation. Ces flux sont cependant régulés par différents processus transformant une partie du CH₄ produit.

Tableau 3: flux annuels de méthane de différents écosystèmes aquatiques vers l'atmosphère (les flux positifs correspondent à une émission vers l'atmosphère).

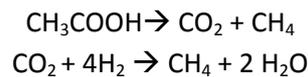
	Flux par unité de surface (mmol m ⁻² an ⁻¹)	Surface (10 ⁶ km ²)	Flux intégré (TgCH ₄ an ⁻¹)	Référence
Rivières	175	0.36	1	(Bastviken <i>et al.</i> , 2011)
Lacs	1204	3.74	72	(Bastviken <i>et al.</i> , 2011)
Lacs artificiels	2500	0.50	20	(Bastviken <i>et al.</i> , 2011)
Estuaires	57-398	1.10	1-7	(Borges et Abril, 2011)
Océans	0.7-2.6	362	4-15	(Houweling <i>et al.</i> , 2000)

Le CH₄ produit dans les eaux continentales peut tout d'abord subir une oxydation anaérobie ou aérobie, mais aussi une émission vers l'atmosphère par diffusion ou ébullition ou encore un stockage temporaire dans les cours d'eau ou dans les lacs.

De plus, la biomasse des bactéries méthanotrophes est intégrée dans la chaîne trophique. Le CH₄ est de nos jours reconnu comme une source non-négligeable de carbone et d'énergie dans les lacs et les rivières (Jones et Grey, 2011).

1.1.2.1 Formation du CH₄

Le méthane peut être formé à partir de sources biogéniques ou non biogéniques. Septante pourcents du CH₄ formé proviennent cependant de sources biogéniques. Pour arriver à la formation de CH₄, les macromolécules organiques doivent commencer par subir une fermentation menant à la production d'acide acétique, d'autres acides carboxyliques, d'alcool, de CO₂ et d'H₂. Une deuxième fermentation est nécessaire pour les acides carboxyliques et pour l'alcool avec comme produits, du CO₂, de l'H₂ et des acétates. Les produits de ces fermentations peuvent enfin être transformés en CH₄ via l'action d'archées anaérobies strictes (Denman *et al.*, 2007). Les réactions mises en place sont les suivantes :



Ces 2 types de formation de méthane sont appelés respectivement la méthanogenèse acétoclastique et la méthanogenèse hydrogénotrophe. Ce sont les 2 voies principales intervenant dans la formation de CH₄ dans des environnements tels que lac Kivu par exemple. (Pasche *et al.*, 2011).

1.1.2.2 Oxydation anaérobie du CH₄

L'oxydation du CH₄ par les bactéries méthanotrophes représente jusqu'à 80% du CH₄ produit dans les eaux douces et est donc un puits majeur de CH₄ (Reeburgh *et al.*, 1993). L'oxydation du CH₄ peut se faire en aérobie ou en anaérobie.

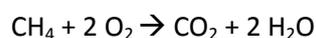
Lorsque le CH₄ produit se retrouve en conditions anaérobies, il peut subir une oxydation par des bactéries qui utilisent des accepteurs d'électrons différents de l'O₂. Ceux-ci peuvent être des nitrates, du manganèse, du fer et les plus couramment rencontrés, des sulfates. Des consortia de bactéries sulfato-réductrices ainsi que certaines archées peuvent utiliser le CH₄ comme donneur d'électron afin de réduire des sulfates (Michaelis *et al.*, 2002), selon :



D'autres bactéries oxydant le CH₄ notamment par voie aérobie, peuvent également être présentes (cf. point 1.1.2.3). Toutes ces bactéries peuvent intervenir en proportion non négligeable dans le phénomène d'oxydation du méthane. Certains lacs, comme le lac Big Soda au Nevada (Iversen *et al.*, 1987) présente une oxydation anaérobie beaucoup plus importante que l'aérobie. Ce rapport est cependant très variable, pouvant aller dans l'extrême inverse comme au lac Kivu (Pasche *et al.*, 2011) où l'oxydation aérobie du méthane domine. Des situations intermédiaires peuvent également être rencontrées comme celle du lac Tanganyika où les 2 types d'oxydation interviennent dans des proportions semblables (Durisch-Kaiser *et al.*, 2011).

1.1.2.3 Oxydation aérobie du CH₄

Les bactéries aérobies oxydant le méthane sont des bactéries capables de n'utiliser que le méthane comme source de carbone et d'énergie (Carini *et al.*, 2005). Elles vont donc oxyder le méthane en se servant de l'oxygène comme accepteur d'électrons, selon :



Etant donné la répartition de l'oxygène et du méthane au sein des rivières, plusieurs auteurs suggèrent que l'oxydation aérobie du CH₄ domine l'anaérobie et se passe principalement dans la

colonne d'eau (De Angelis et Scranton, 1993), à l'interface sédiment-eau (Abril et Iversen, 2002) ou à l'interface racine-sédiment (King, 1994).

L'action de ces bactéries méthanotrophes est dépendante de la présence de CH₄, mais aussi d'autres facteurs comme la température, la présence d'oxygène ou d'azote, ou encore la lumière (Guérin et Abril, 2007).

1.1.2.4 Emission du CH₄ vers l'atmosphère

Le transfert entre le compartiment aquatique et l'atmosphère peut se faire de différentes manières (cf. **Figure 3**). Celles-ci sont reprises dans le **tableau 4** avec la quantité de CH₄ impliqué dans chaque phénomène. Il peut tout d'abord avoir lieu par simple diffusion, dépendant alors de la différence de concentration entre les 2 compartiments, mais aussi du coefficient d'échange (Stumm et Morgan, 1995). Celui-ci est fonction de la turbulence de la phase aqueuse à l'interface avec l'atmosphère, elle-même générée par le vent et modulée par la surface du plan d'eau (Wanninkhof, 1992).

Le CH₄ peut également rejoindre l'atmosphère par un phénomène d'ébullition. Celui-ci est généralement peu représenté dans les études car il intervient de façon épisodique et est donc relativement difficile à mesurer (Bastviken *et al.*, 2004). Un phénomène de conduction par les tiges des plantes peut aussi intervenir dans le transfert du méthane, mais est également peu étudié actuellement. Le manque actuel de connaissance de ces différents phénomènes conduira dans le futur à une ré-évaluation de l'estimation des émissions de CH₄.

Tableau 4: importance des différents phénomènes dans l'émission du CH₄ vers l'atmosphère (Bastviken *et al.*, 2011)

	Quantité CH ₄ (Tg CH ₄ an ⁻¹)
Diffusion	9.9
Ebullition	53.3
Conduction par les tiges	10.2
Stockage	25.1

Le dernier devenir du CH₄ est son stockage dans les cours d'eau ou dans les lacs (Bastviken *et al.*, 2011). Ce stockage a un caractère temporaire. En effet, lors du mélange des lacs au printemps et en automne, le CH₄ présent dans la colonne d'eau va être mis en contact avec de l'oxygène et va donc être oxydé ou émis vers l'atmosphère par diffusion.

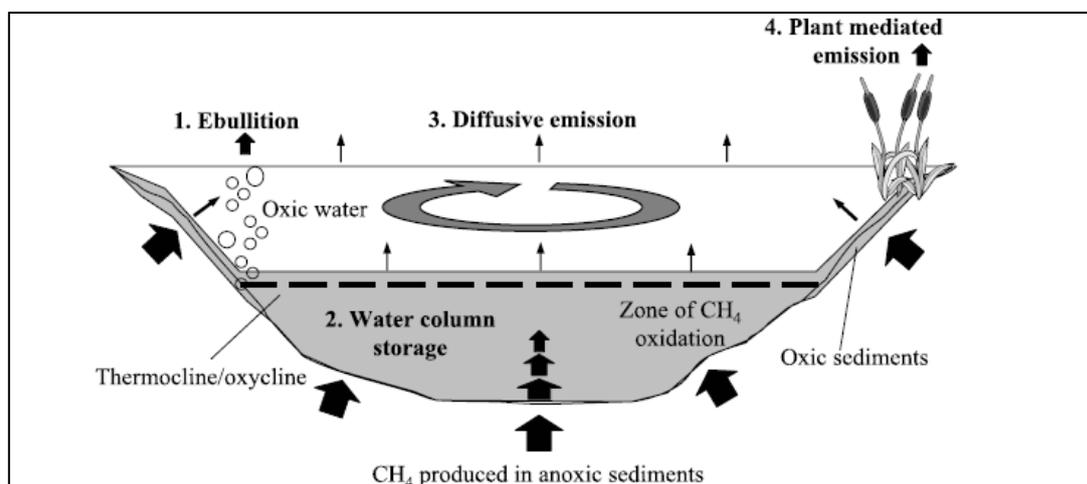


Figure 3 : différents trajets d'émission du CH₄ vers l'atmosphère (Bastviken *et al.*, 2004)

1.1.3 Cycle du N₂O

Le protoxyde d'azote (N₂O) est également un puissant gaz à effet de serre, et participe à la destruction de la couche d'ozone. Son PRG est de 206 équivalents CO₂ (Baird, 1999). Suite à l'accord de Montréal (1987) correspondant au moratoire sur l'usage des chlorofluorocarbones (CFC, arrêt définitif d'utilisation en 1996), le N₂O est devenu le 3^{ième} GES anthropique le plus important (après le CH₄). En plus de son action au niveau de la troposphère, il peut atteindre la stratosphère sans subir de dégradation et y avoir une action destructrice sur la couche d'ozone.

L'activité humaine a pour cause des rejets énormes d'azote dans l'environnement. Ils peuvent avoir lieu via différentes voies comme par des dépôts azotés, des apports directs notamment dans l'agriculture et les rejets de stations d'épuration ou par du ruissellement.

De nos jours, ces apports anthropiques tiennent une place majeure dans le cycle de l'azote (**Figure 4**). En effet, ceux-ci vont intervenir dans différentes réactions, certaines pouvant mener à la formation de N₂O. De cette manière, 95% du N₂O émis par les rivières provient d'apports anthropiques (Seitzinger *et al.*, 2000). Les 2 réactions principales menant à la formation de N₂O dans les rivières sont la nitrification et la dénitrification (Firestone et Davidson, 1989). Deux autres réactions peuvent intervenir, la réduction dissimilative des nitrates et l'anamox, mais celles-ci sont souvent considérées comme négligeables.

L'occurrence et l'intensité de la nitrification ou de la dénitrification dépendent de nombreux paramètres comme la concentration en azote inorganique, la température, le pH, la salinité mais surtout de la concentration en oxygène dissout, la nitrification étant un processus aérobique et la dénitrification un anaérobique. Leur implication dans la production de N₂O va donc être variable en fonction de l'environnement considéré.

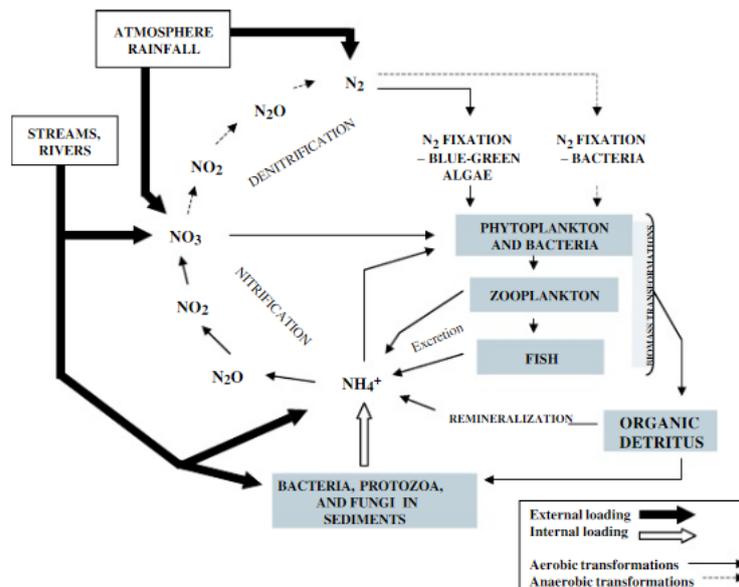


Figure 4: cycle de l'azote (Sigeo, 2005).

Un tiers des émissions anthropiques de N₂O vient du compartiment aquatique, reprenant les rivières, les estuaires, les marges continentales ainsi que les océans. Les océans représentent à eux seuls 65% des émissions, les 35% restant étant distribués entre les autres composantes. Les

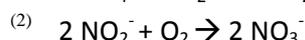
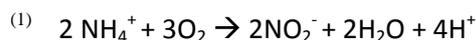
émissions dues aux océans sont également réparties sur l'ensemble de la planète contrairement aux émissions des rivières et des estuaires qui ont lieu à 90% dans l'hémisphère nord, les activités humaines y étant beaucoup plus développées (Seitzinger *et al.*, 2000). De plus, une variation d'émission de N₂O en un lieu donné peut être observée en fonction de la saison ou de l'année considérée. Septante pourcents de cette variation sont expliqués par la concentration en azote inorganique dissout et par la température (McMahon et Dennehy, 1999).

Tableau 5: flux globaux de N₂O (Denman *et al.*, 2007)

	Flux (TgN an ⁻¹)
Rivières, lacs, zones côtières	1.7
Océans	3.8
Terres	6.6
Agriculture	2.8

1.1.3.1 Nitrification

La nitrification est un processus se déroulant en conditions aérobies et est effectuée par des bactéries chimiolithotrophes. Elle a pour but d'oxyder du NH₄⁺ issu de la décomposition de la matière organique en NO₃⁻. Cette réaction est donc dépendante de la présence d'oxygène et d'ammonium. Deux phases successives distinctes sont nécessaires à cette transformation : la nitrosation ⁽¹⁾ et la nitratisation ⁽²⁾ selon :



La première étape de la nitrification, la nitrosation, est effectuée par des bactéries nitrosantes comme *Nitrosomonas*. Elle possède un $\Delta G_0^1 = -275 \text{ KJ mol}^{-1}$ et fait intervenir 2 enzymes différentes, l'ammonium monooxygénase et l'hydroxylamine oxydoréductase.

La deuxième étape est, quant à elle, effectuée par des bactéries nitratantes comme *Nitrobacter* et possède un $\Delta G_0^1 = -75.8 \text{ KJ mol}^{-1}$. Celles-ci font intervenir une seule enzyme, la nitrite oxydoréductase. La réaction globale de nitrification est donc la somme des 2 étapes ci-dessus et correspond à :



Elle peut aussi bien se dérouler dans la colonne d'eau que dans les sédiments. L'importance de la nitrification benthique et pélagique dépend de 3 facteurs : du temps de résidence de l'eau dans le cours d'eau, de la concentration en sédiment en suspension et du rapport entre la surface benthique et le volume d'eau (Beaulieu *et al.*, 2010). Un petit ruisseau et une grosse rivière n'auront donc pas les mêmes taux de nitrification.

La fraction de N₂O produite lors de la nitrification dépend notamment de la concentration en oxygène dissout. Comme le montre la **figure 5**, un pic de concentration en N₂O est observé pour des valeurs d'oxygène équivalentes à 5 μM. Celui-ci correspond à l'action de la nitrification, et plus particulièrement à l'étape de nitrosation. En effet, les bactéries nitrosantes misent en stress oxique peuvent former du N₂O à partir du NH₄⁺ plutôt que d'effectuer la réduction en nitrites.

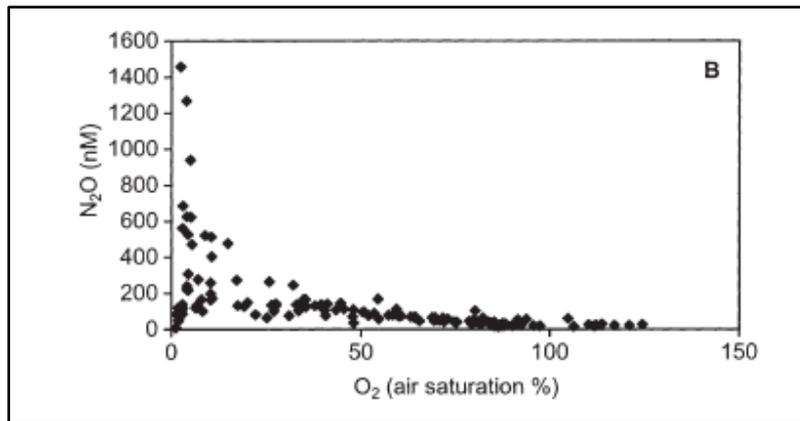


Figure 5 : Concentration en N₂O en fonction de l'oxygène dissout dans des échantillons de l'estuaire de l'Escaut (de Bie *et al.*, 2002).

1.1.3.2 Dénitrification

La dénitrification a lieu lorsque le milieu est anoxique. Elle forme de l'azote atmosphérique à partir de nitrates, avec comme produits intermédiaires des nitrites, du monoxyde d'azote et du protoxyde d'azote. La réaction globale est la suivante :



Il s'agit donc d'une réaction de dégradation de matière organique, où les nitrates sont utilisés comme accepteurs finaux d'électrons.

Les bactéries effectuant la dénitrification les plus couramment citées sont des bactéries anaérobies strictes qui effectuent une dénitrification complète pour arriver à la formation de N₂. Deux autres groupes de bactéries peuvent également réduire les nitrites, le premier réduisant les nitrites en di-azote par l'intermédiaire de protoxyde d'azote et le second ayant pour produit final le protoxyde d'azote (Nedwell et Dong, 2002).

Les bactéries anaérobiques facultatives telles que celles du genre *Pseudomonas* peuvent effectuer la dénitrification mais aussi des bactéries telles qu'*Achromobacter*, *Bacillus* et *Micrococcus*. Certains champignons peuvent également effectuer la dénitrification.

La dénitrification peut être interrompue au milieu de la chaîne de réduction lorsque l'oxygène est en proportion suffisante. La libération de N₂O peut alors survenir. Alors que le N₂O est un déchet lors de la production par nitrification, il est une étape nécessaire dans la dénitrification. La présence/absence d'oxygène régule sa production par la nitrification et par la dénitrification.

1.1.4 Dynamique saisonnière du CO₂, NH₄ et N₂O en rivières tempérées et tropicales.

1.1.4.1 En rivières tempérées

CO₂

La pression partielle en CO₂ régnant dans les rivières tempérées est principalement modulée par la température. En effet, comme le montre la **Figure 6**, une dynamique saisonnière présentant des valeurs de pCO₂ maximum en été est clairement visible. Un deuxième pic peut survenir en hiver suite

à la couverture de la rivière par de la glace. La température et la $p\text{CO}_2$ sont significativement corrélées ($p < 0.001$) (Raymond *et al.*, 1997).

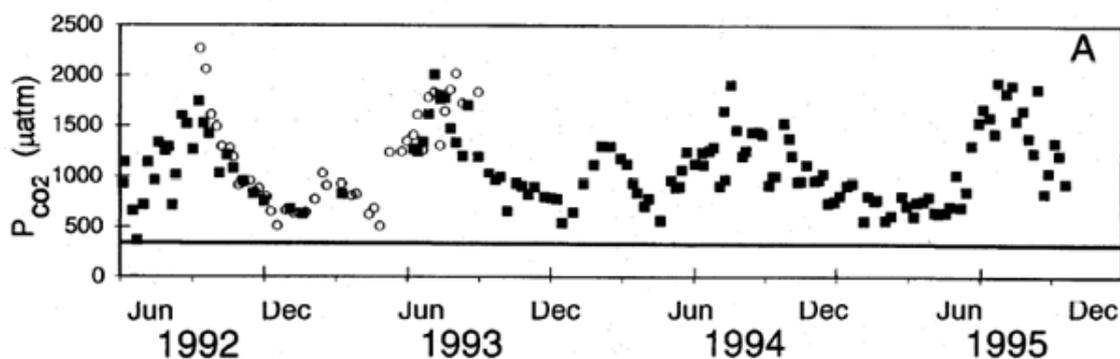


Figure 6 : mesures hebdomadaires directes de la $p\text{CO}_2$ au km 144 (cercle blancs) et au km 121 (carrés noirs) de la rivière Hudson. La ligne noire représente la $p\text{CO}_2$ de l'air au-dessus de la rivière (Raymond *et al.*, 1997).

Les rivières étant généralement des systèmes hétérotrophes, elles présentent une sur-saturation constante en CO_2 (Raymond *et al.*, 1997). Dans les systèmes à composante autotrophe forte, les algues et les macrophytes représentent un puits important pour le CO_2 , et peuvent mener à un minimum de $p\text{CO}_2$ en été suite à leur croissance (McConnaughey *et al.*, 1994).

CH₄

Une étude sur le bassin de la Seine a montré que la concentration en CH_4 dans les eaux tempérées est plus grande en été qu'en hiver. Cela est dû au fait que celui-ci est produit en anoxie, condition favorisée par l'augmentation estivale des températures, réduisant ainsi la solubilité de l'oxygène. En plus de cette hausse de température menant à des conditions anoxiques, la quantité croissante de matière organique produite au printemps apporte un substrat aux bactéries méthanogènes (Garnier *et al.*, (Submitted to Agriculture, Ecosystems & Environment)). Cette étude montre également que l'émission de CH_4 par les cours d'eau va varier en fonction de l'ordre de ceux-ci. La **figure 7** montre la variation saisonnière d'émission de CH_4 dans différents cours d'eau du bassin de la Seine ainsi que l'importance relative des différents ordres dans l'émission globale ($170 \cdot 10^3 \text{ kg CH}_4\text{-C}\cdot\text{an}^{-1}$).

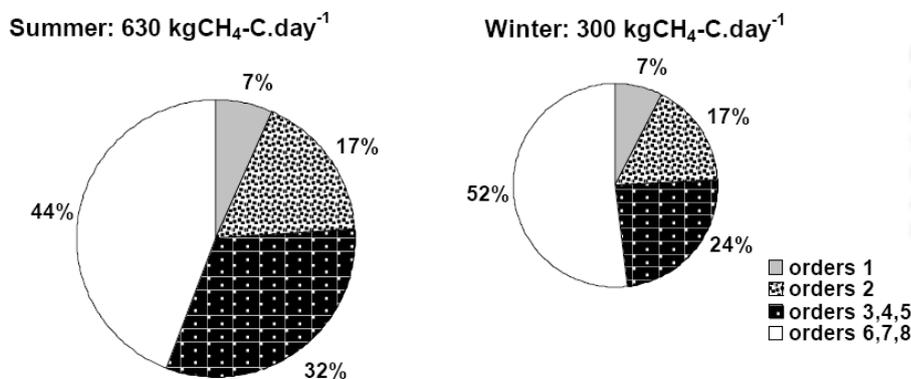


Figure 7 : distribution des émissions de $\text{CH}_4\text{-C}$ suivant l'ordre des cours d'eau dans le bassin hydrographique de la Seine pendant l'été et l'hiver 2007 (Garnier *et al.*, (Submitted to Agriculture, Ecosystems & Environment))

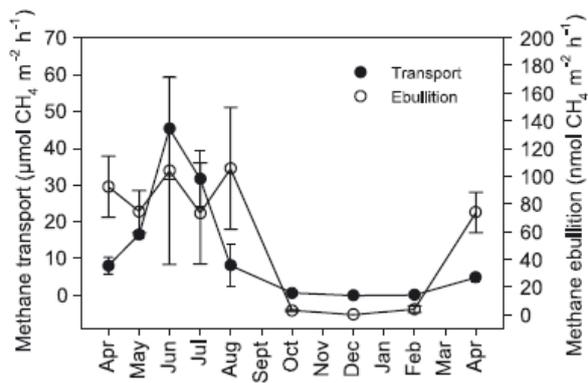


Figure 8 : distribution saisonnière des flux de CH₄ par les tiges de *Ranunculus* ainsi que le flux direct lié à l'ébullition provenant du sédiment (bar=SE, n=9) (Sanders *et al.*, 2007).

Comme dit plus haut, l'émission de CH₄ peut avoir lieu par diffusion mais aussi par ébullition et transport par les tiges. Ces deux derniers mécanismes ont été observés dans une petite rivière anglaise. Cela a permis de constater que dans ce cas-ci ni le transport saisonnier ni l'ébullition ne sont significativement corrélés aux variations de température, bien que les taux maximum soient observés en été (Sanders *et al.*, 2007).

Dans ce cas, le transport est significativement corrélé au diamètre des tiges des macrophytes présents dans le lit du cours d'eau. La **figure 8** montre la variation de ces deux phénomènes au cours d'une année.

N₂O :

Les rivières des climats tempérés présentent une dynamique saisonnière en N₂O principalement influencée par les variations de température. Ces variations de température, accompagnées de variations d'ensoleillement, induisent une activité bactérienne plus importante en été menant à une plus grande saturation en N₂O (cf. **Figure 9**) (Beaulieu *et al.*, 2010).

Comme le montre la **Figure 9**, le taux d'émission du N₂O est significativement plus important en été qu'en hiver. Dans ce cas, respectivement 70 et 36% de la variabilité saisonnière de saturation et de la variabilité saisonnière d'émission sont expliqués par la variation de température de l'eau (p<0.001). Un autre facteur pouvant intervenir dans le contrôle de ces paramètres est la disponibilité en nutriments, et particulièrement en NO₃⁻. La température et la concentration en NO₃⁻ vont toutes deux moduler l'intensité de la dénitrification qui est une voie importante de formation de N₂O (Beaulieu *et al.*, 2010).

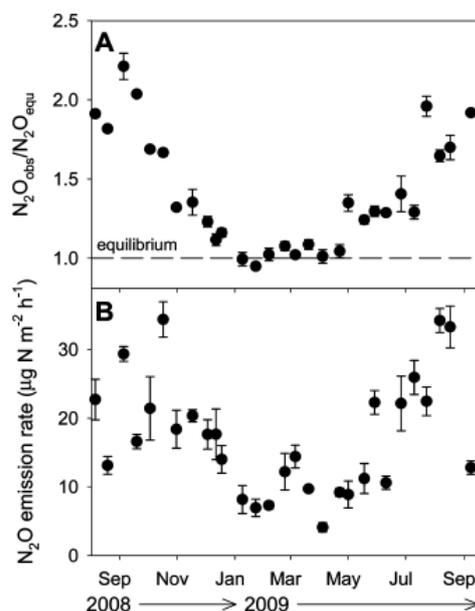


Figure 9 : valeurs pour la rivière Ohio au kilomètre 23. A : moyenne (+/- écart type, n=3 pour chaque point) du degré de saturation en N₂O exprimé en fonction du rapport entre la concentration en N₂O mesurée et la valeur espérée si la rivière était en équilibre avec l'atmosphère. B : moyenne (+/- écart type, n=3-4 pour chaque point) du taux d'émission de N₂O. (Beaulieu *et al.*, 2010).

1.1.4.2 En rivières tropicales

Les milieux tropicaux présentent des mécanismes de contrôle différents. En effet, les variations saisonnières de température sont très faibles par rapport aux régions tempérées, et la variabilité saisonnière est principalement imposée par des variations de débit. Ainsi, les variations saisonnières de concentration en CH_4 sont régulées, non pas par la température ou par la présence que tiges conductrices, mais bien par la dilution plus ou moins importante due aux apports par ruissellement. Lors de la saison sèche, l'eau provenant des sources souterraines est riche en CH_4 et tient une part importante dans l'approvisionnement des cours d'eau. On observe des concentrations en méthane importantes lors de cette saison. Inversement, lors de la saison des pluies, l'apport des eaux de ruissellement devient beaucoup plus important. Cet apport d'eau de ruissellement pauvre en CH_4 dilue l'eau souterraine, des concentrations faibles en CH_4 sont donc observées lors de cette période (Koné *et al.*, 2010, Bouillon *et al.*, 2012) (cf. **Figure 10**).

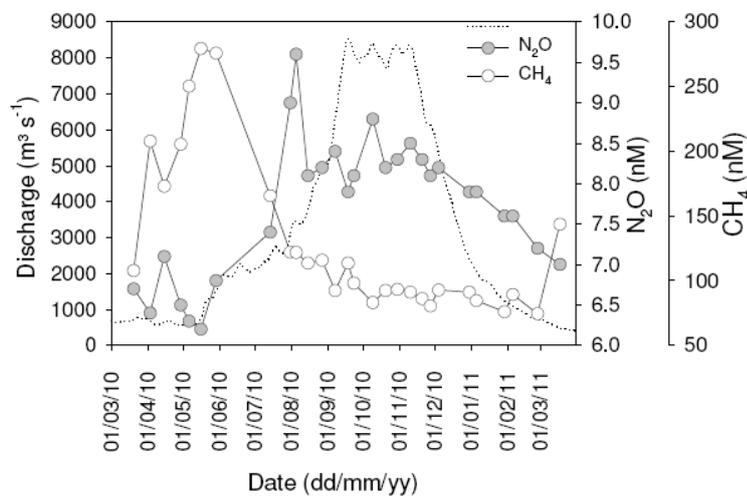


Figure 10 : variations saisonnières dans le débit journalier (ligne pointillée), concentration en CH_4 dissout (cercles blancs) et en N_2O (cercles gris) dans la rivière Oubangui entre mars 2010 et mars 2011 (Bouillon *et al.*, 2012).

Inversement, les concentrations en N_2O augmentent au début de la crue et déclinent au long de celle-ci pour arriver aux valeurs les plus faibles lors de la période d'étiage. Cette augmentation au début de la crue est due à l'apport de NO_3^- aux couches anoxiques du sol induisant la dénitrification. Le N_2O produit lors de la dénitrification peut alors être transporté vers le lit du cours d'eau par ruissellement (Bouillon *et al.*, 2012).

La pression partielle en CO_2 (pCO_2) est également régulée par les variations de débit. En effet, elle est proche de l'équilibre avec l'atmosphère lors de conditions d'étiage (peu de précipitations) et atteint un maximum lors de la première phase de crue (cf. **Figure 11**).

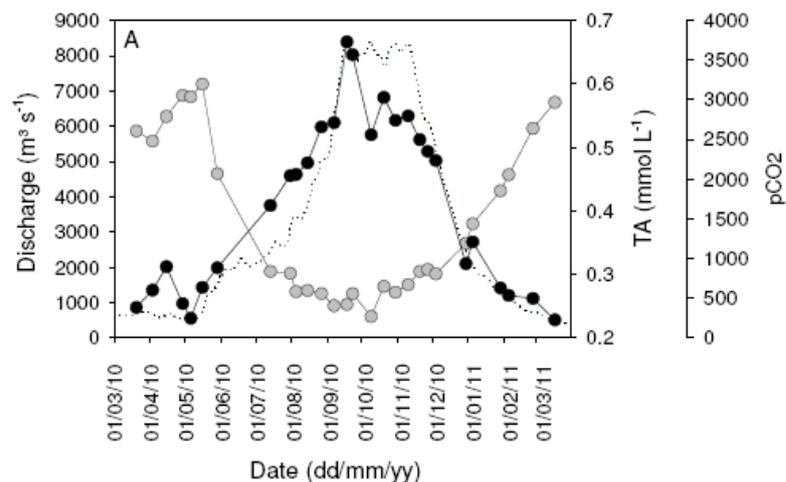


Figure 11: variations saisonnières du débit (ligne pointillée), de l'alcalinité totale (cercles gris) et de la pCO_2 (cercles noirs) (Bouillon *et al.*, 2012).

1.2 But du mémoire

Le but de ce travail est de décrire la variabilité saisonnière et les variations spatiales des 3 plus importants GES anthropiques (CO_2 , CH_4 et N_2O) dans des cours d'eau wallons. Quatre sites à proximité de la ville de Liège ont été retenus (Meuse, Ourthe, Geer et ruisseau du Blanc Gravier) pour couvrir un gradient de taille de cours d'eau allant d'un ruisseau (ruisseau du Blanc Gravier) à un grand fleuve (Meuse), un gradient de couverture du bassin versant allant d'un bassin forestier (ruisseau du Blanc Gravier) à un bassin agricole (Geer). L'analyse de variables complémentaires (chlorophylle-a, oxygène dissous, température, sels nutritifs, matière en suspension) permettra d'investiguer les principaux processus contrôlant tant la variabilité saisonnière que la variabilité entre différents sites. Les flux de GES entre l'eau et l'atmosphère seront calculés et comparés aux flux sol-atmosphère caractéristiques des bassins versants. Finalement, la variabilité spatiale dans un même cours d'eau a été investiguée dans l'Ourthe en fin d'étiage et en décrue.

2. Matériel et méthodes

2.1 Description des sites

Un climat maritime, tempéré et humide est rencontré sur l'ensemble de la Belgique. La température moyenne annuelle est de 10°C à Uccle et les vents dominants sont de sud-ouest à ouest. Les différences de température entre le nord et le sud sont plus marquées en hiver et sont causées par l'action du relief ardennais (DRE, 2005a). Deux sites de prélèvement se situent dans le sous bassin hydrographique de l'Ourthe :



Figure 12 : répartition des points d'échantillonnage hebdomadaires.

l'Ourthe à Esneux et le ruisseau du Blanc Gravier au Sart

Tilman. Les deux autres sites se trouvent dans le sous bassin de la Meuse aval : la Meuse à Liège et le Geer à Bergilers (cf. Figure 12).

Le suivi de la variabilité spatiale sur l'Ourthe a été mené en échantillonnant 16 stations réparties de l'Ourthe Orientale et Occidentale à la confluence de l'Ourthe avec la Meuse (cf. Figure 13, coordonnées géographiques des sites cf. annexe I).

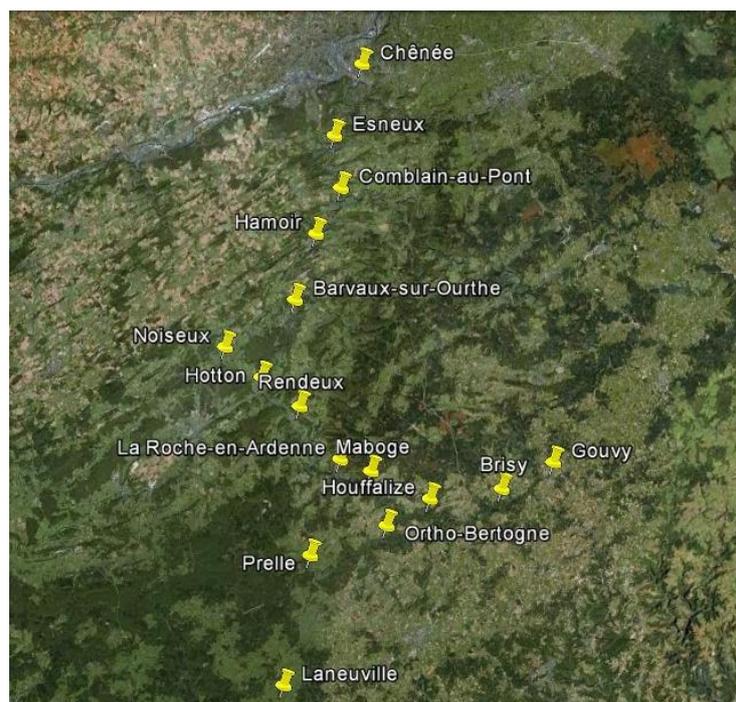


Figure 13 : position des sites de prélèvements pour le suivi de la variabilité spatiale sur l'Ourthe.

2.1.1 Sous bassin hydrographique de l'Ourthe

2.1.1.1 Description générale du sous bassin

Le sous bassin de l'Ourthe fait partie du district hydrographique international (DHI) de la Meuse (**Figure 14**). Il comprend notamment l'Ourthe, l'Aisne, l'Ourthe occidentale et l'Ourthe orientale. Il s'étend sur une superficie de 1842,4 km² et englobe 36 communes. Ces communes appartiennent à 3 provinces : les provinces de Namur, Liège et de Luxembourg. Deux des points de prélèvement de cette étude se trouvent dans ce sous bassin, un sur l'Ourthe et un sur le ruisseau du Blanc Gravier. L'Ourthe étant le cours d'eau central de ce sous bassin la description suivante est d'application. Une vue plus détaillée du ruisseau du Blanc Gravier est cependant importante étant donnée sa localisation précise (cf. 2.1.1.1) (DRE, 2005a).



Figure 14: Localisation du sous bassin hydrographique de l'Ourthe (http://environnement.wallonie.be/directive_eau/pg/tm.asp (portail web)).

Le sous bassin est limité au nord par le sous bassin Meuse aval, à l'ouest par ceux de la Meuse amont et de la Lesse, à l'est par ceux de la Vesdre et de l'Amblève et enfin au sud par le sous bassin de la Semois-Chiers et par le DHI du Rhin. Il est caractérisé par un relief assez variable allant de son point culminant, la « baraque fraiture » à une altitude de 650m, à son point le plus bas situé à la confluence de l'Ourthe avec la Meuse (63m). Cette différence de relief entre la partie la plus haute (plateau de Tailles) et la plus basse, induit des différences de températures notables. En effet, la température moyenne annuelle du plateau des Tailles est de 7°C alors que celle à la confluence avec la Meuse est de 9-10°C. Ces différences de températures sont cependant constantes tout au long de l'année, les mois les plus froids et les plus chauds présentant une différence de température de +/- 15°C pour chaque altitude (Cellule de coordination du contrat de rivière Ourthe, 2006).

L'Ourthe, l'Ourthe occidentale et l'Ourthe orientale ont des longueurs de parcours de 133, 46 et 53 km avec des pentes moyennes correspondantes de 0.16, 0.49 et 0.43%. Cette différence de pente entre l'Ourthe et l'Ourthe orientale et occidentale est de nouveau due au relief, l'endroit où l'Ourthe Orientale et Occidentale se jettent dans l'Ourthe se situant à 280m contre 507 et 510 pour les sources respectives de l'Ourthe Occidentale et Orientale (DRE, 2005a).

L'enregistrement des précipitations moyennes sur le bassin de l'Ourthe indique que celui-ci reçoit 971mm de pluie par mètre carré répartis sur 219 jours par an (moyenne sur 30 ans). L'apport d'eau au bassin de l'Ourthe par ces précipitations est contrebalancé par l'évaporation qui représente 554mm d'eau par mètre carré et par an (moyenne sur 30 ans) (DRE, 2005a).

Le bassin de l'Ourthe est également caractérisé par différents types de sols, et notamment, par un sol limono-caillouteux dominant (**Figure 15**). Une carte représentant la répartition de ces

différents types de sol dans le sous bassin de l'Ourthe est présentée dans les annexes (Annexe II) (DRE, 2005a). Les réserves d'eau dans les sols sont contenues dans 3 formations aquifères principales : les calcaires du Primaire, les dépôts du Quaternaire et les massifs schisto-gréseux du Primaire (DRE, 2005a).

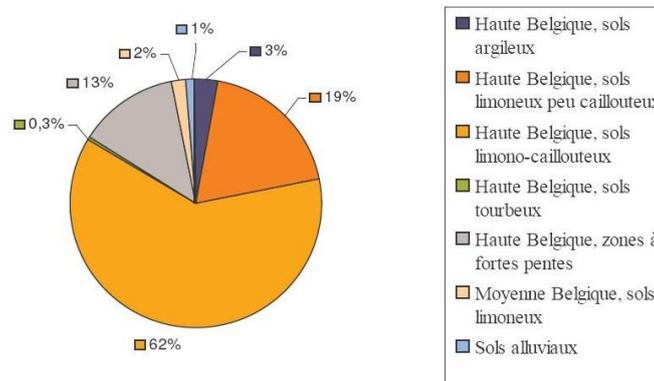


Figure 15: distribution des principales associations de sol dans le sous bassin de l'Ourthe (DRE, 2005a).

Outre ses différents types de sols, le sous bassin peut également être caractérisé par les différents types d'occupation du sol. En effet, celui-ci est principalement couvert par des prairies ou des forêts (**Figure 16**). Cependant, le nord du sous bassin voit cette proportion de prairies et de forêts diminuer au profit des zones urbaines et des industries (Cellule de coordination du contrat de rivière Ourthe, 2006). Une carte de la répartition de l'occupation des terres dans le sous bassin de l'Ourthe est présentée dans l'Annexe III.

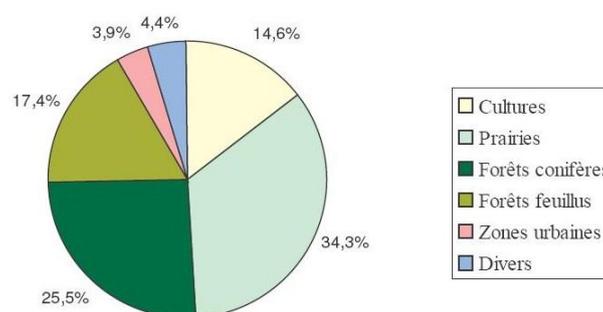


Figure 16 : Types d'occupation du sol dans le sous bassin de l'Ourthe (DRE, 2005a).

2.1.1.2 Résumé des pressions anthropiques

Le sous bassin de l'Ourthe est également influencé par différentes pressions venant de l'homme. En effet, le sous bassin de l'Ourthe compte près de 145 084 habitants, ce qui représente une moyenne de 79 habitants / km². Il faut néanmoins remarquer que cette population n'est pas répartie de manière homogène (de 5 à 335 hab. / km²) (D'GARNE, 2011).

La présence d'habitations implique des rejets vers l'environnement. Près de 62% de ces habitations se situent en zone d'épuration collective contre 38% en zone d'assainissement autonome. Les stations d'épuration ont la capacité de traiter 88% des rejets des habitations situées en zone d'épuration collective, soit 127 674 équivalents habitants (EH). Cependant, seulement 69% sont effectivement pris en charge, le réseau d'égout n'étant pas encore complet. L'effort au niveau des stations d'épuration est à présent à faire au niveau des petites, voire de très petites unités de traitement (DRE, 2005b).

Depuis 2005, 3 stations d'épuration ont vu le jour dans le sous bassin de l'Ourthe. La première a été mise en service le 1/09/2009 et se situe à Noiseux. Elle a la capacité de traiter 1350EH. Les 2 autres stations, situées à Hotton et à Fronville, ont été mises en service le 6/05/2011 et ont chacune la capacité de traiter 450EH. Il s'agit donc de stations de petite taille.

L'épuration individuelle peut mener à des rejets importants vers le milieu naturel, l'efficacité du rendement épuratoire des stations antérieures à 2002 étant relativement faible. De plus, l'équipement des habitations concernées est loin d'être systématique.

Une autre pression importante exercée par l'homme est le tourisme. Les activités touristiques présentes dans le sous bassin de l'Ourthe représentent 24.63% de l'ensemble des activités touristiques de la Wallonie. Ce sous bassin est ainsi le plus concerné par l'action de cette pression. Celle-ci représente 41 112.5 EH. L'ensemble des 1202 établissements touristiques se répartissent dans 8 grandes classes : les campings, les hôtels, le tourisme rural (gîtes,...), le tourisme social (auberges de jeunesse, ...), les villages de vacances, les attractions, les habitats permanents et les « non reconnus ». Le secteur des campings est de loin le secteur responsable de la part la plus importante des EH générés par le tourisme (**Tableau 6**) (DGARNE, 2011).

Tableau 6: Etablissements touristiques dans le sous bassin de l'Ourthe et EH générés par secteur (DGARNE, 2011).

	Services touristiques						
	Campings	Hôtels	Tourisme rural	Tourisme social	Villages de vacances	Habitats permanents	Attractions
Nbr. d'établissements	74	72	501	13	6	40	26
Nbr. d'EH générés	16367	2673	5367	1777	4872	2706	914.5

Le sous bassin de l'Ourthe comprend 76 entreprises redevables de la taxe sur le déversement des eaux usées industrielles. Celles-ci représentent donc une pression supplémentaire exercée par l'homme sur le milieu naturel. Celles-ci se répartissent dans 5 domaines principaux: les commerces et services (35%), l'agroalimentaire (20%), les matériaux minéraux non métalliques (17%), la métallurgie (11%) et la pisciculture (8%). Près de deux tiers de leurs rejets sont collectés par le réseau d'égout. Parmi ces entreprises, seulement 3 sont classées IPPC (Integrated Pollution Prevention and Control, directive 96/61/EC) et présentent des rejets sous les normes autorisées.

Les industries responsables des rejets de DCO (demande chimique en oxygène), azote, phosphore et MES les plus importants appartiennent principalement au secteur de l'agroalimentaire. Cependant, ces apports ne représentent qu'une très faible part des apports industriels dans le DHI de la Meuse (DRE, 2005b).

La dernière pression évoquée ici est celle représentée par l'agriculture. La pression occasionnée par cette force motrice est un peu différente des 3 premières. En effet, son action n'est plus ponctuelle mais diffuse suite à l'action du ruissellement. On compte 1398 exploitations sur une superficie de 73 745 hectares soit près de 40% de la surface de sous bassin. Les prairies permanentes représentent 67.7% de cette superficie contre 20.2% attribués aux cultures fourragères.

Le calcul des pertes de fertilisant vers l'écosystème rivière est effectué grâce à un modèle développé dans les années 90. Il a été estimé, entre 2000 et 2005, que 12kg d'azote par hectare et par an ainsi que 0.9 kg de phosphore par hectare et par an issus de l'agriculture arrivent dans les eaux de surface dans l'ensemble du sous bassin (DGARNE, 2011).

2.1.1.3 Atteinte du bon état

L'évaluation des risques pour les masses d'eaux artificielles et fortement modifiées n'a pas été effectuée dans l'état des lieux du sous bassin hydrographique de l'Ourthe étant donné que lors de sa rédaction les objectifs pour ces masses d'eau n'étaient pas clairement définis.

En ce qui concerne les masses d'eau naturelles, au nombre de 31 dans le sous bassin de l'Ourthe, on en dénombre 12 (soit 39%) pour lesquelles l'analyse des risques montre qu'elles atteindront probablement le bon état pour 2015, 18 (soit 58%) pour lesquelles il subsiste un doute et 1 (soit 3%) pour laquelle le bon état ne sera probablement pas atteint en 2015 (détail des masses d'eau concernées cf. Annexe V). Les 18 masses d'eau pour lesquelles le doute subsiste proviennent d'un manque d'information les concernant. Un réseau de surveillance est donc mis en place afin de réévaluer ce risque (DRE, 2005c).

2.1.1.4 Le Ruisseau du Blanc Gravier

Le ruisseau du Blanc Gravier est un petit ruisseau prenant sa source au Sart Tilman et se jetant dans l'Ourthe au niveau d'Embourg. Le massif du Sart Tilman est constitué de roches gréseuses, psammitiques et schisteuses. Le cours du ruisseau du blanc gravier est sous couvert forestier, souvent encaissé et présente une pente relativement importante (Dethier *et al.*, 2008). Le domaine du Sart Tilman est classé réserve naturelle et possède 400ha de zone verte. Depuis 1996, les eaux usées du complexe universitaire sont récoltées via un collecteur et envoyées vers la station d'épuration de Embourg.

Les pressions, notamment celle exercée par la force motrice de la population, sont réduites. Aucune entreprise n'est située sur son parcours, ce qui élimine également cette pression. En février 2000, des rejets importants ont cependant eu lieu dans le ruisseau du Blanc Gravier. Lors de la désinfection d'une conduite d'eau venant du barrage d'Eupen, de l'isidine, un désinfectant couramment utilisé, a été accidentellement déversé dans le cours d'eau. Les conséquences pour la faune aquatique ont été catastrophiques, toute trace de vie ayant disparu (Renette, 2000).

La qualité biologique de ce ruisseau a été mesurée en 2008 par Dethier *et al.*, ceux-ci ont trouvés valeur d'indice de qualité biologique (IBGQ) élevée (18-19). La comparaison de cette valeur et des celles trouvées lors d'études préliminaires permet de conclure à une certaine stabilité de la qualité néanmoins entachée par la disparition de certains taxons polluo-sensibles.

2.1.2.1 Description générale du sous bassin

La Meuse et le Geer appartiennent tous deux au DHI de la Meuse et, pour la fraction considérée dans ce travail, au sous bassin hydrographique de la Meuse aval. Ce sous bassin s'étend sur une superficie de 2011.8 km² et englobe 69 communes. Les cours d'eau majeurs qui le constitue comprennent donc la Meuse et le Geer mais aussi la Berwinne, la Gueule, le Hoyoux, la Mehaigne et le Roer. Il est limité au nord par le sous bassin Dyle-Gette et par les Pays-Bas, à l'ouest par le sous bassin de la Sambre, au sud par ceux de la Meuse amont et de l'Ourthe et à l'est par celui de la Vesdre.

Le point culminant du sous bassin hydrographique Meuse aval se situe à 695m au signal de Botrange. Ce lieu est le point culminant de la Belgique. C'est à la sortie de la Meuse de Belgique que se situe le point le plus bas du sous bassin à une altitude de 50m. La Meuse, le principal cours de ce sous bassin prend sa source en France (Pouilly en Bassigny), passe notre frontière en province de Namur et parcourt 194 km sur le sol belge avant de rejoindre les Pays Bas et de s'y jeter dans la Mer du Nord via le complexe deltaïque du Rhin (Viroux, 2000). Elle a une longueur totale de 885 km (Descy, 1992). Le volume des précipitations détermine en grande partie le régime hydrologique de la Meuse. Elle présente donc une période d'étiage estivale ainsi que des crues hivernales marquées (Micha et Borlee, 1989). De plus, la Meuse présente un caractère eutrophe bien marqué depuis près de 20 à 30 ans et voit ces concentrations en orthophosphates, ammonium et nitrates augmenter le long du parcours belge (Descy, 1992).

L'hydromorphologie naturelle de la Meuse est largement modifiée sur le sol belge. En effet, des aménagements permettant la navigation ont été effectués, ce qui a considérablement modifié la profondeur, le débit, et donc la diversité d'habitats présents (Viroux, 2000). Ce dernier point peut créer différents problèmes au niveau de l'équilibre de la chaîne trophique, notamment suite à l'arrivée d'espèces invasives comme la palourde asiatique (*Corbicula fluminea*). Celle-ci entre en compétition avec les organismes filtreurs indigènes en consommant une grande part du phytoplancton mosan. La diminution de ces producteurs primaires entraîne un déséquilibre dans la chaîne alimentaire, pouvant affecter tous les niveaux, y compris les poissons (Descy et Pigneur, 2011).

Le sous bassin de la Meuse aval est représenté par différentes associations de sol (cf. **Figure 17**). Les sols limoneux et limono-caillouteux représentant près de 80% des sols présents dans le sous bassin. La carte de la répartition géographique des sols se trouve en annexe (Annexe IV) (DRE, 2005d). Les associations aquifères principales de ce sous bassin sont constituées de craie du Secondaire Crétacé, de calcaire du Primaire et de massif schisto-gréseux du Primaire.

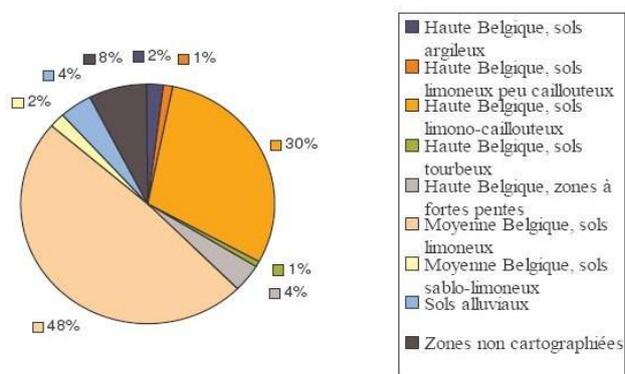


Figure 17 : distribution des différentes associations de sols dans le sous bassin Meuse aval (DRE, 2005d).

Comme le montre la **Figure 18**, l'occupation du sol du sous bassin est dominée par les cultures, les prairies et les zones urbaines (DRE, 2005d). Une carte d'occupation des sols dans le sous bassin hydrographique de la Meuse est présentée dans l'Annexe V.

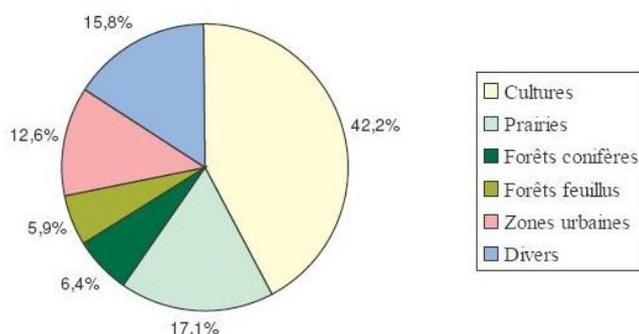


Figure 18 : Occupation du sol dans le sous bassin Meuse aval (DRE, 2005d).

2.1.2.2 Résumé des pressions anthropiques

Le sous bassin Meuse aval compte 747 930 habitants pour une superficie de 2011.8 km². Les densités de population rencontrées oscillent entre 372 et 1074 habitant par km² (DGARNE, 2011) . Les eaux usées émises par la population du sous bassin sont traitées à 89.7% en station d'épuration collective contre seulement 8.8% en épuration autonome. Un pourcent et demi de la population est en zone d'épuration transitoire (SPGE, 2005).

L'épuration collective a cependant été grandement améliorée par la récente construction des stations de Liège-Oupeye (mise en service le 18/12/2008) et de Liège-Sclessin (mise en service le 01/06/2012), représentant à elle deux près de 600 000 EH. D'autres stations de moindre envergure ont vu le jour entre 2005 et la réalisation de l'étude, telles que celle de Namur-Brumage, Engis, Andenne, Pont de Wépion, Mariembourg-Nismes, La Mule (Waremmes) et Braibant.

Le tourisme ne représente pas une pression importante si on considère le sous bassin Meuse aval dans son intégralité. En effet, avec seulement 207 établissements touristiques il ne génère que 8.87% des EH liés au tourisme pour l'ensemble de la Wallonie, ou 15 548 EH. A l'échelle des masses d'eau, l'influence de cette force peut cependant devenir plus importante. Le **tableau 7** montre la répartition des établissements dans les 5 grandes classes d'activités touristiques ainsi que les EH générés par chacune d'elles. Les campings représentent le domaine le plus important pour l'émission d'EH. Ces données datant d'avant 2009, une diminution notable des rejets a dû être enregistrée, l'équipement en station d'épuration autonome, notamment pour les campings étant dès lors obligatoires (DRE, 2005e).

Tableau 7: Etablissements touristiques dans le sous bassin Meuse aval et EH générés par secteur (DRE, 2005e).

	Services touristiques					Total Wallonie
	Campings	Hôtels	Tourisme rural	Tourisme social	Villages de vacances	
Nbr. d'établissements	16	42	144	3	2	3 568
Nbr. d'EH générés	9 303	2 977	764	416	2 088	175 377

La pression due à l'industrie est particulièrement importante dans le sous bassin Meuse aval. Il compte en effet 319 entreprises redevables de la taxe sur le déversement des eaux usées industrielles. Parmi celles-ci, 45 sont classées IPPC et 13 dépassent les seuils définis pour le rapportage européen des émissions (EPER). Les 319 entreprises se répartissent dans 5 grands domaines : commerces et services (42%), agroalimentaire (17%), matériaux minéraux non métalliques (15%), métallurgie (15%) et chimie (6%).

Le sous bassin Meuse aval est responsable, au niveau industriel, de 39% de la DCO, de 53% de l'azote, de 92% du phosphore et de 47% de la matière en suspension rejetée au niveau de la partie wallonne du DHI de la Meuse (DRE, 2005e).

Certaines entreprises exercent également des pressions importantes sur l'eau du fleuve. La centrale nucléaire de Tihange utilise l'eau à des fins de refroidissement, induisant une augmentation de température en aval (Descy et Mouvet, 1984).

D'un point de vue agricole le sous bassin compte 2923 exploitations ce qui représente près de 53.4% de la surface du sous bassin hydrographique. Ce pourcentage global pour le sous bassin est cependant plus élevé pour la zone de la masse d'eau correspondant au Geer. Ici, 73.6% de la surface sont occupés par des exploitations agricoles. Inversement, la masse d'eau de la Meuse ne possède que 31.7% de sa surface utilisée pour des activités agricoles (DRE, 2005d).

D'après les dernières estimations des pertes du sous bassin hydrographique Meuse aval (1995), près de 4672 T d'azote et 149 T de phosphore issus de l'agriculture arrivent chaque année dans les eaux de surface. Cela correspond respectivement à 26.7 et 20.2% des apports totaux au niveau du DHI de la Meuse (DRE, 2005e).

2.1.2.3 Le Geer

Le point de prélèvement sur le Geer se situe à Bergilers. En amont de celui-ci, 2 villes importantes sont présentes, Geer et Waremme. Waremme a depuis de nombreuses années une station d'épuration (10000EH) et deux autres dans sa périphérie (Lantremange et La Mule). Une station à Grand Axhe est prévue mais encore inexistante. Malgré ces stations existantes et en projet, tous les rejets d'eau usée par la population ne pourront pas encore être traités, une grande partie étant encore rejetée dans la nature sans traitement ou soumis à l'épuration autonome. De plus, des grosses entreprises et des élevages de porcs jalonnent le cours du Geer ce qui peut mener à une pollution des cours d'eau.

2.1.2.4 Atteinte du bon état

Ce sous bassin comporte 24 masses d'eau naturelles (les masses d'eaux artificielles n'étant pas incluses dans cette analyse des risques). Pour 18 de ces masses d'eau (soit 75%) il n'a pas été possible de statuer sur leur état en 2015, un manque de données étant mis en cause. Les 6 autres masses d'eau naturelles sont considérées comme « à risque » et n'atteindront donc probablement pas le bon état en 2015. Actuellement, aucune des masses d'eau naturelles de ce sous bassin n'atteindra le bon état en 2015 (DRE, 2005f). Le détail des masses d'eau concernées se trouve en annexe (Annexe V).

2.2 Prélèvements et mesures in-situ

Lors de chaque campagne, la température in-situ et la conductivité spécifique sont mesurées à l'aide d'un conductimètre de type WTW Cond 3310 présentant une sonde WTW Tetralon 325. Différents prélèvements sont également effectués à l'aide d'une bouteille de prélèvement Niskin (1.7L). De l'eau est ainsi échantillonnée sans interaction avec l'atmosphère. Différentes bouteilles sont remplies grâce à un tuyau en silicone relié à la bouteille Niskin :

- Deux bouteilles Biological Oxygen Demand (BOD) en verre à col rodé d'environ 300ml servant pour les mesures d'oxygène dissous. La première servant de blanc, la deuxième fixée successivement par le réactif 1 (MnSO_4 , $[\text{Mn(II)}] = 3\text{M}$) et par le réactif 2 (KI/KOH , $[\text{OH}^-] = 8\text{M}$ / $[\text{I}^-] = 4\text{M}$).
- Une bouteille en verre brun d'environ 250ml pour la mesure du pH
- Quatre bouteilles serum de 70ml, ensuite serties permettant la mesure des gaz dissous. Les deux premières fixées au Lugol ($400\mu\text{L}$), les deux autres avec une solution saturée de chlorure de mercure (HgCl_2) ($200\mu\text{L}$).

Une bouteille de 2 litres en plastique est également remplie à l'aide d'un sceau muni d'une corde. Cette dernière permettra la réalisation de filtrations, fournissant des filtres servant à la détermination de la matière en suspension (MES) et de la chlorophylle-a. Le filtrat sert, quant à lui, à la détermination de l'alcalinité totale et des sels nutritifs.

2.3 Analyses de laboratoire

2.3.1 pH

La bouteille remplie sur le terrain est analysée par un pHmètre de la marque Metrohm 654 muni d'une électrode pH Metrohm (6.0253.100.) Une agitation magnétique permet d'homogénéiser l'échantillon et d'augmenter le temps de réponse de l'électrode. La température est mesurée simultanément par un thermocouple Metrohm Pt 100 relié au pHmètre. La sonde de pH est calibrée avec deux solutions étalon à base de phtalates ($\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$ 0.05 mol kg^{-1} , $\text{pH} = 4.002$ à 25°C) et à base de phosphates (KH_2PO_4 $0.025 \text{ mol kg}^{-1}$ et Na_2HPO_4 $0.025 \text{ mol kg}^{-1}$, $\text{pH} = 6.881$ à 25°C) sur l'échelle du U.S. National Bureau of Standards (NBS) préparées selon Frankignoulle & Borges (2001).

2.3.2 Alcalinité totale

L'alcalinité totale correspond à l'ensemble des bases présentes dans un échantillon d'eau qui peuvent être titrées par un acide fort jusqu'au second point d'équivalence de l'acide carbonique, et dans l'eau douce elle est donnée par l'équation suivante :

$$\text{Alcalinité} = [\text{HCO}_3^-] + 2 [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Dans l'eau douce, la contribution des bicarbonates à l'alcalinité totale est largement dominante (>99%) (Pourriot et Meybeck, 1995).

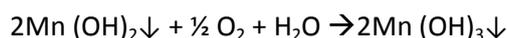
Les mesures d'alcalinité totale sont effectuées sur de l'eau filtrée. Un échantillon correspondant à environ 100g est pesé à l'aide d'une balance de précision et ensuite soumis à une agitation magnétique. Les paramètres propres à l'échantillon tels que sa température, sa salinité et son poids exact sont encodés dans le programme qui contrôle l'ajout d'acide par un titreux (Metrohm 725

Dosimat) et qui calcule le pH à chaque ajout d'après les lectures de potentiel d'une électrode pH (ORION 8102 SC). De l'acide chlorhydrique 0.1M est ajouté jusqu'à l'obtention d'un pH égale à 4. Un temps de dégazage du CO₂ de 3 minutes est alors effectué avant de terminer le titrage à pH 3. Le point d'équivalence permettant le calcul de l'alcalinité totale (connaissant le volume de l'échantillon et la normalité de l'acide) est calculé par la méthode de Gran.

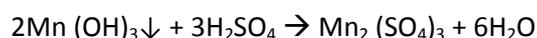
A chaque série de mesures, l'alcalinité totale est mesurée dans une solution de référence (Certified Reference Material acquis auprès du Prof. Andrew Dickson (Scripps Institution of Oceanography, University of California, San Diego). Un facteur de correction peut ainsi être, si nécessaire, apporté aux mesures des échantillons.

2.3.3 Oxygène dissout

L'oxygène dissout présent de l'échantillon est dosé par la méthode de Winkler modifiée par Carritt et Carpenter (1966). Celle-ci consiste à fixer l'oxygène dissout dans l'eau au moment de l'échantillonnage par formation d'un complexe d'hydroxyde de manganèse. Ce dernier provient de la réaction entre les Mn²⁺ présents dans le premier réactif (MnSO₄) et les groupements hydroxydes présents dans le deuxième réactif (KI/KOH). La complexation de l'oxygène est donnée par la réaction suivante :

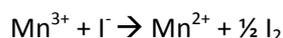


Lors du dosage en laboratoire, l'ajout d'acide sulfurique (H₂SO₄, 100%) permet de dissoudre le complexe selon :

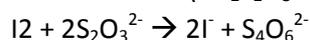


Le groupement Mn (OH)₃ n'existe pas à proprement parlé, le composé réel étant un mélange complexe d'oxyde de manganèse +2, +3, +4 et de divers hydroxydes. La stœchiométrie de ceux-ci n'est pas importante car ils n'interviennent que comme intermédiaires.

Suite à l'acidification du milieu, les Mn³⁺ présents dans la solution sont réduits par les iodures présents depuis l'ajout du réactif 1 pour former des Mn²⁺ ainsi que de l'iode moléculaire selon :



L'iode moléculaire est enfin dosée par du thiosulfate (Na₂S₂O₃.5H₂O) suivant l'équation :



Un blanc est également dosé afin d'éliminer les interférences pouvant notamment être causées par des oxydes de manganèse ou une trop grande concentration en nitrites présente dans l'eau échantillonnée (Wong, 2012). Une fois au laboratoire, l'eau prélevée dans la bouteille destinée au blanc est contaminée successivement par 1ml d'acide sulfurique 100%, 1ml de réactif 2 et enfin 1ml de réactif 1 avant d'être dosée par le thiosulfate.

2.3.4 CH₄ et N₂O par chromatographie gazeuse

La mesure du CH₄ et du N₂O dissout dans l'eau prélevée est effectuée à partir des bouteilles serum empoisonnées au Lugol ou au HgCl₂. Un head space de 25ml est réalisé grâce à l'injection de 25ml d'azote gazeux (N₂) dans la bouteille. Le surplus de liquide est évacué par une aiguille plantée dans le septum. Les bouteilles sont ensuite placées une nuit à une température contrôlée et constante (proche des conditions présentes dans le milieu au moment du prélèvement) pour

permettre l'équilibre entre la phase liquide et la phase gazeuse. Un volume de gaz de 10ml est prélevé dans le head space et injecté dans le chromatographe en phase gazeuse (SRI instruments modèle 8610C) qui utilise le N₂ comme gaz porteur. Un « Flame ionization detector » (FID) couplé à une colonne Hayesep D sont utilisés pour la mesure du CH₄ et un « Electron capture detector » (ECD) couplé à colonne Hayesep N sont utilisés pour la mesure du N₂O. Les 2 détecteurs sont calibrés en début de série et en fin de série par des mélanges de CO₂:CH₄:N₂O:N₂ de 1 ppm, 10 ppm et 30 ppm en CH₄ et de 0.2 ppm, 2 ppm et 6 ppm en N₂O. Les calculs des concentrations en CH₄ et N₂O dissous d'après la pression partielle du gaz, du volume de gaz de l'head space et du volume d'eau se font selon les procédures standards (Weiss, 1981).

2.3.5 Dosage des nutriments par colorimétrie

Cinq dosages sont réalisés par spectrophotométrie: le phosphore soluble et réactif (SRP), l'ammonium, les nitrites et les nitrates et le phosphore total. A l'exception de ce dernier, les quatre autres dosages sont réalisés sur de l'eau filtrée conservées au congélateur (-20°C). Les protocoles détaillés sont présentés dans les annexes (Annexe VII). Le phosphore total est mesuré sur un échantillon d'eau non filtrée conservée au congélateur (-20°C).

SRP :

En milieu acide et en présence de molybdate d'ammonium, les orthophosphates donnent un complexe phosphomolybdique qui, réduit par l'acide ascorbique, développe une coloration bleue susceptible d'un dosage spectrophotométrique. Certaines formes organiques pouvant être hydrolysées au cours de l'établissement de la coloration et donner des orthophosphates, le développement de la coloration est accéléré par l'utilisation d'un catalyseur, le tartrate double d'antimoine et de potassium (Rodier *et al.*, 2005). La lecture est réalisée à 880 nm dans une cuvette de 5 cm de parcours optique pour les concentrations jusqu'à 5 µM et dans une cuvette de 1 cm pour les concentrations jusqu'à 25 µM.

P total :

Le P total est dosé sous forme de SRP après minéralisation de l'échantillon par hydrolyse alcaline en présence de persulfate de potassium pendant 2 h à 121°C (Rodier *et al.*, 2005)

NH₄ :

Les ions ammonium réagissent avec les ions hypochlorites, issus de l'hydrolyse alcaline du dichloroisocyanurate, et avec le salicylate de sodium (pH = 12.6) en présence de nitroprussiate de sodium, qui agit comme catalyseur, pour former un composé coloré (Rodier *et al.*, 2005). La coloration est bleue mais apparaît verte, suite à la couleur jaune du réactif. L'absorbance est mesurée au spectrophotomètre à 655nm dans une cuvette de 5 cm de parcours optique pour les concentrations jusqu'à 30 µM et dans une cuvette de 1 cm pour les concentrations jusqu'à 150 µM. Les échantillons présentant des concentrations supérieures ont été dilués avec de l'eau de qualité milli-Q avant analyse.

NO₂ :

La diazotation de l' amino-4-benzènesulfonamide par les nitrites en milieu acide et sa copulation avec le dichlorure de N-(naphtyl-1) diamino-1,2 éthane donne un complexe coloré pourpre susceptible d'un dosage spectrophotométrique (Rodier *et al.*, 2005). L'absorbance est mesurée au spectrophotomètre à 540 nm dans une cuvette de 5 cm de parcours optique pour les concentrations jusqu'à 10 µM et dans une cuvette de 1 cm pour les concentrations jusqu'à 50 µM.

NO₃ :

Deux méthodes ont été employées lors de ce travail. La première consiste à réduire les nitrates par agitation pendant 2 heures sur du cadmium spongieux en présence de chlorure d'ammonium. Les nitrites sont ensuite dosés comme vu précédemment (adapté de : Rodier *et al.*, 2005).

La seconde méthode consiste à la réduction des nitrates par l'ajout de chlorure de vanadium les nitrites étant ensuite colorés par un mélange de NED (dichlorure de N-(naphtyl-1) diamino-1,2 éthane) et de sulfanilamides. La lecture se fait dans des microplaques à 96 puits par un Multiscan Ascent Thermo Scientific à une longueur d'onde de 550 nm.

2.3.6 Matières en suspension

Dès le retour au laboratoire, un volume d'eau connu (entre 100 et 1000 ml selon le site et la saison) est filtré sur des filtres de fibres de verre GF/F (porosité de 0,7 µm) pré-pesés (P₀) et grillé (5 h à 500 °C) sous vide (300 mbar).

Une fois la filtration terminée, les filtres sont placés dans un portoir et mis à l'étuve (50 °C) jusqu'au lendemain. Les filtres secs sont pesés (P₁) et le calcul de la MES se fait selon :

$$\text{MES} = (P_1 - P_0) / V$$

Où V est le volume filtré.

2.3.7 Chlorophylle-a et phaeopigments par fluorométrie

Pour chaque prélèvement, un volume d'eau compris entre 100 et 1000 ml est filtré sur des filtres en fibres de verre GF6. Ces filtres sont ensuite congelés à l'abri de la lumière.

Le dosage de la chlorophylle-a commence par l'extraction à froid (4 °C) dans un volume connu, proche de 15 ml, d'acétone (90%) selon la méthode décrite dans Pandolfini *et al.* (2000) et Descy *et al.* (2000). Les extraits sont ensuite placés 8 à 12 heures au réfrigérateur.

Après cette étape de lyse cellulaire permettant la libération de la chlorophylle, les échantillons sont à nouveau vortexés 10 secondes, placés au sonicateur 10 minutes et centrifugés 5 minutes. Cette étape permet de libérer l'échantillon de particules venant notamment du filtre et qui pourraient interférer avec la lecture. Quatre millilitres du surnageant sont prélevés et placés dans une cellule en quartz permettant la lecture dans le fluorimètre Turner Designs (TD-700). Des dilutions peuvent être opérées sur cet échantillon si la fluorescence dépasse celle de la gamme étalon (les concentrations de cette gamme allant de 0 à 500 µg L⁻¹ préparés à partir d'une solution mère de 1 mg L⁻¹ de chlorophylle a). Une acidification de l'échantillon est ensuite effectuée (200 µL de HCl 0.1 M) permettant la dégradation de la chlorophylle-a présente, la fluorescence étant une nouvelle fois mesurée. Cette étape permet de recalculer la concentration de pheophytines. Les calculs des concentrations ont été faits selon Arar & Collins (1997) .

2.4 Calcul de la pression partielle en CO₂ et du transfert des gaz avec l'atmosphère

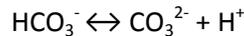
2.4.1 Calcul de la pression partielle en CO₂

La pression partielle en CO₂ (pCO₂) est calculée d'après les mesures d'alcalinité totale, de pH, de la salinité et de température. La pCO₂ dépend la concentration en CO₂ selon :

$$pCO_2 = [CO_2] / K_H$$

Où K_H est la constante de Henry propre au CO₂ qui est fonction de la température et de la salinité.

Le CO₂ est en équilibre avec les ions carbonates et bicarbonates selon :



Auxquels sont associées les constantes de dissociation K₁ et K₂ suivantes :

$$K_1 = [HCO_3^-] [H^+] / [CO_2]$$

$$K_2 = [CO_3^{2-}] [H^+] / [HCO_3^-]$$

Or, K₁ et K₂ ont été déterminées empiriquement en laboratoire et paramétrées en fonction de la température et de la salinité (Millero *et al.*, 2006). La concentration en H⁺ peut être déterminée d'après le pH selon :

$$pH = -\log [H^+]$$

L'alcalinité totale pour des échantillons d'eau douce, est principalement représentée par les bicarbonates. Sa valeur peut donc, par simplification, être utilisée comme valeur pour la concentration en bicarbonate. Les valeurs de K₁ et K₂ sont calculées d'après les mesures de salinité et de température effectuées sur le terrain, alors que l'alcalinité totale et le pH sont mesurés directement. Ensuite, le système de 4 équations (K₁, K₂, pH, alcalinité totale) à quatre inconnues ([H⁺], [CO₂], [HCO₃⁻], [CO₃²⁻]) peut être mathématiquement résolu, permettant le calcul de la [CO₂] et ainsi de la pCO₂.

2.4.2 Transfert des gaz avec l'atmosphère

Les GES tels que CO₂, CH₄ et N₂O s'échangent avec l'atmosphère selon le gradient air-eau de concentration des gaz et selon le coefficient d'échange (k). La valeur de k est fonction de la turbulence de l'eau qui est modulée par différentes variables comme le vent, le courant ou encore la profondeur de la rivière (Raymond et Cole, 2001). Dans les écosystèmes de rivière, le vent ne joue qu'un rôle secondaire face au courant et à la profondeur de celles-ci (Butman et Raymond, 2011).

Le flux (F) est déterminé par le gradient de concentration entre l'eau et l'air ainsi que par k, selon :

$$F = k (C_w - C_{sat})$$

où C_w est la concentration en gaz dans l'eau de surface et C_{sat} est la concentration attendue dans l'eau lorsque qu'elle est à l'équilibre avec l'atmosphère (Raymond et Cole, 2001).

La constante k est communément normalisée au nombre de Schmidt 600 (k₆₀₀, nombre de Schmidt correspondant au CO₂ à 20°C dans l'eau douce) suivant l'équation :

$$K_{600} = k_{x,T} (600/Sc_{x,T})^{-n}$$

Où $k_{x,t}$ et $Sc_{x,t}$ sont respectivement la vitesse de transfert et le nombre de Schmidt du gaz x à la température t . En absence de mesure de courant et de profondeur, nous n'avons pas pu calculer le k_{600} selon des paramétrisation en fonction de ses quantités, telles que celles de O'Connor et Dobbins (1958) ou de Butman et Raymond (2011). Nous avons donc adopté la convention de Teodoru et al. (2009) qui prescrivent une valeur constante de k_{600} de 16.7 cm h^{-1} pour les petits cours d'eau (appliqué au ruisseau du Blanc Gravier et au Geer) et de 8.3 cm h^{-1} pour les grand cours d'eau (appliqué à l'Ourthe et la Meuse).

3. Résultats

3.1 Suivi hebdomadaire

Entre les mois de Février 2011 et de Juillet 2012, 65 campagnes d'échantillonnage ont été menées dans 4 cours d'eau en Wallonie (Ourthe, Meuse, Geer et Ruisseau du Blanc Gravier).

3.1.1 Débit, température, conductivité, pH, alcalinité totale, MES et chlorophylle-a.

La **Figure 19** montre les débits des 3 cours d'eau pour lesquelles des valeurs sont disponibles (les débits du ruisseau du Blanc Gravier ne sont pas connus). Ces débits correspondent aux valeurs relevées aux stations de mesure de Sauheid (Ourthe, en aval du point de prélèvement), de Amay (Meuse, en amont du point de prélèvement) et de Bergilers (Geer au lieu exact des prélèvements). Les valeurs les plus élevées ont été observées dans la Meuse ($747\text{m}^3\text{s}^{-1}$) suivie par l'Ourthe ($193\text{m}^3\text{s}^{-1}$) et par le Geer ($2\text{m}^3\text{s}^{-1}$). Une forte variation de débit a été observée entre la période de crue (21/11/2011 au 12/03/2012) et la période d'étiage dans la Meuse et dans l'Ourthe. L'étiage a été plus marqué pendant l'été 2011 que pendant l'été 2012. Par exemple, le débit minimum dans la Meuse en Juin-Juillet 2011 était de $3.6\text{m}^3\text{s}^{-1}$ alors qu'il était de $110.4\text{m}^3\text{s}^{-1}$ en juin-juillet 2012. La variation saisonnière était quasi inexistante dans le Geer. En effet, le débit de cette rivière est resté plus ou moins constant tout au long de l'année. Les seules augmentations de débits notables ont été observées au tout début de l'étude et au mois de décembre 2011 et de janvier 2012.

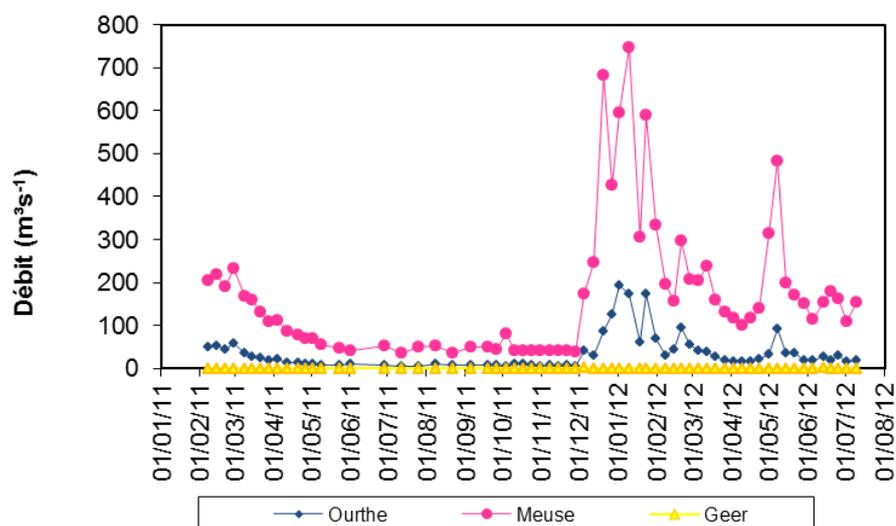


Figure 19 : Evolution du débit (m^3/s) au cours du temps dans 3 cours d'eau (Ourthe, Meuse et Geer) de février 2011 à juillet 2012 (Données fournies par le Service Public de Wallonie, Direction générale opérationnelle Mobilité et Voies hydrauliques, Service d'Etude Hydrologique (SPW – DGO2 – SETHY)).

Les variations saisonnières de la température de l'eau étaient similaires dans les 4 cours d'eau, les maxima étant observés lors de la période d'étiage et les minima lors de la période de crue (**Figure 20**). La température de la Meuse était supérieure aux 3 autres cours d'eau. La température de l'Ourthe était supérieure à celle du Geer et celle du Ruisseau du Blanc Gravier en été, mais est devenue inférieure à celles-ci pendant l'hiver. Les températures mesurées au début février 2011 étaient supérieures à celles du mois de février 2012 de plus de 5°C suivant les cours d'eau.

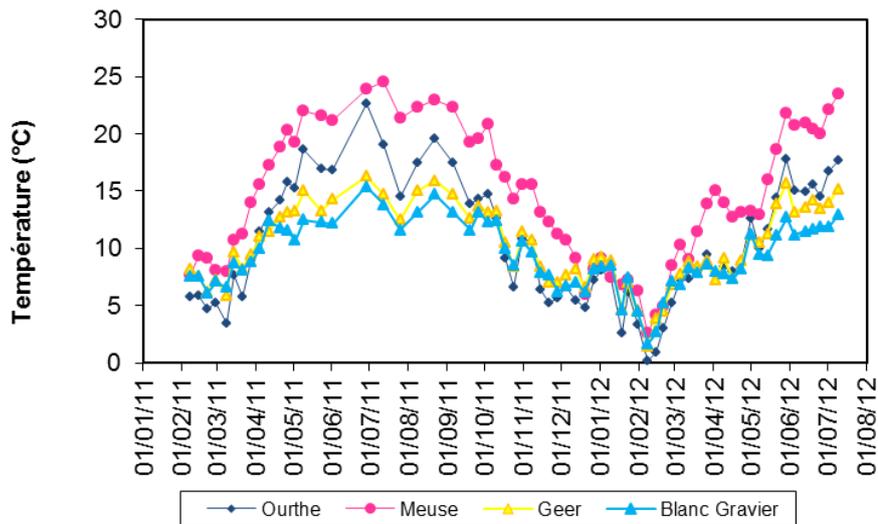


Figure 20: Evolution de la température (°C) dans 4 cours d'eau (Ourthe, Meuse, Geer et Blanc Gravier) de février 2011 à juillet 2012.

L'évolution de la conductivité montre des différences notables entre les cours d'eau (**Figure 21**). La conductivité dans le Geer ($992\mu\text{S cm}^{-1}$) était largement supérieure aux autres et cela tout au long de l'année. Inversement, l'Ourthe ($248\mu\text{S cm}^{-1}$) présentait les valeurs de conductivité les plus faibles.

La Meuse possédait des valeurs de conductivité intermédiaires ($576\mu\text{S cm}^{-1}$) par rapport à celles du Geer ($992\mu\text{S cm}^{-1}$) et de l'Ourthe ($248\mu\text{S cm}^{-1}$). Elle a subi une augmentation de sa conductivité à partir du début du printemps jusqu'au début de la période de crue où les valeurs ont chuté brutalement de 800 à $400\mu\text{S cm}^{-1}$. Dans les autres cours d'eau, la conductivité a aussi chuté au début de la crue, mais dans le ruisseau du Blanc Gravier et le Geer, une remontée brutale de la conductivité a été observée après le début de la crue. A l'exception de la période de crue, les valeurs de conductivité dans le ruisseau du Blanc Gravier étaient relativement stables tout au long de la période d'étude, oscillant entre 450 et $500\mu\text{S cm}^{-1}$.

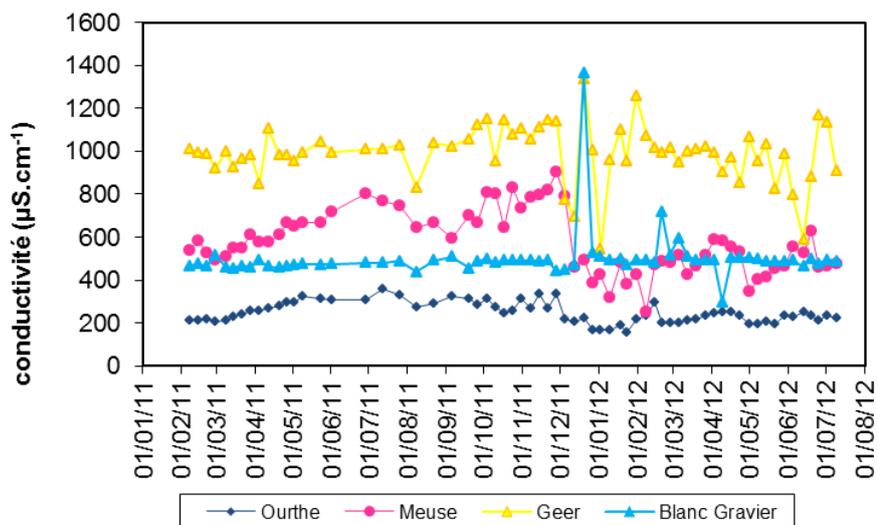


Figure 21 : Evolution de la conductivité ($\mu\text{S/cm}$) dans 4 cours d'eau (Ourthe, Meuse, Geer et Blanc Gravier) de février 2011 à juillet 2012.

Les valeurs d'alcalinité totale des 4 cours d'eau considérés ont montré de profondes différences. En effet, tout comme pour la conductivité, le Geer avec une valeur moyenne d'alcalinité totale de $6.610\text{ mmol kg}^{-1}$ était largement supérieur aux autres, l'Ourthe, la Meuse et le ruisseau du Blanc Gravier ayant des valeurs moyennes respectives de 1.382, 3.180 et $0.915\text{ mmol kg}^{-1}$.

Lors de la période hivernale, des variations plus fréquentes de l'alcalinité ont été observées. Ces variations tendent vers une diminution globale de l'alcalinité totale dans l'Ourthe, la Meuse et le Geer alors que le ruisseau du Blanc Gravier présentait une tendance opposée (**Figure 23**). Ces diminutions peuvent être mises en parallèle avec celles de la conductivité, l'alcalinité totale dans le Geer ayant également subi une remontée brutale après le début de la crue.

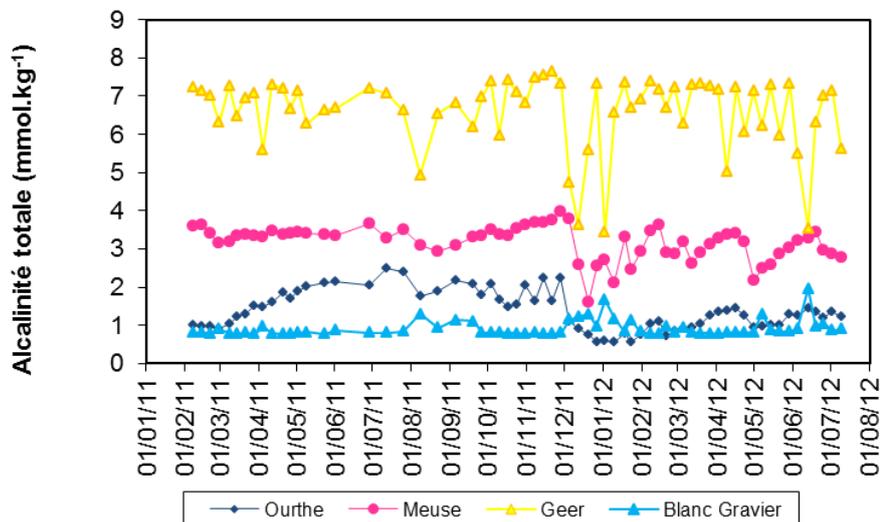


Figure 23: Evolution de l'alcalinité totale (mmol/kg) dans 4 cours d'eau (Ourthe, Meuse, Geer et Blanc Gravier) de février 2011 à juillet 2012.

L'Ourthe présente des valeurs de pH plus élevées (7.686 à 8.798) lors de la période d'étiage que lors des crues hivernales (7.192 à 8.287). Un pic est également observable au printemps. Le même phénomène de pic printanier est observé dans la Meuse, les valeurs du reste de l'année étant relativement stables.

Le ruisseau du Blanc Gravier, mais surtout le Geer, ont des variations saisonnières de pH moins marquées (**Figure 22**).

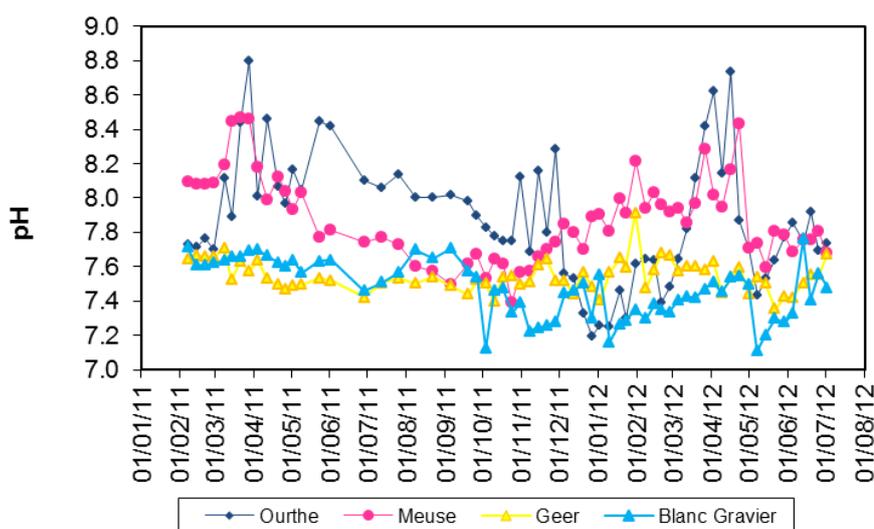


Figure 22 : Evolution du pH dans 4 cours d'eau (Ourthe, Meuse, Geer et Blanc Gravier) de février 2011 à juillet 2012.

Les matières en suspension mesurées lors du suivi (**Figure 24**) permettent de constater que les valeurs pour l'ensemble des cours d'eau étaient relativement proches, à l'exception du Geer qui a présenté des valeurs supérieures aux autres sur la quasi-totalité de la période d'étude. Pour ce dernier, les valeurs des matières en suspension ont été stables tout au long de l'année avec une légère augmentation lors de la période de crue et de fortes augmentations le 09/04/12 et le 13/06/12.

Inversement, la Meuse et l'Ourthe ont présenté des valeurs profondément différentes entre la période d'étiage et la période de crue. Les valeurs de MES ont diminué de début juillet jusqu'à début décembre avant d'augmenter à partir de mi-décembre avec le début de la crue. Les valeurs obtenues lors du printemps 2012 ont subi des variations plus régulières que celles du printemps 2011. Une augmentation liée à une crue le 07/05/12 dans l'Ourthe et la Meuse a aussi été enregistrée.

Le ruisseau du Blanc Gravier a présenté tout au long de l'année des variations importantes de la concentration en MES.

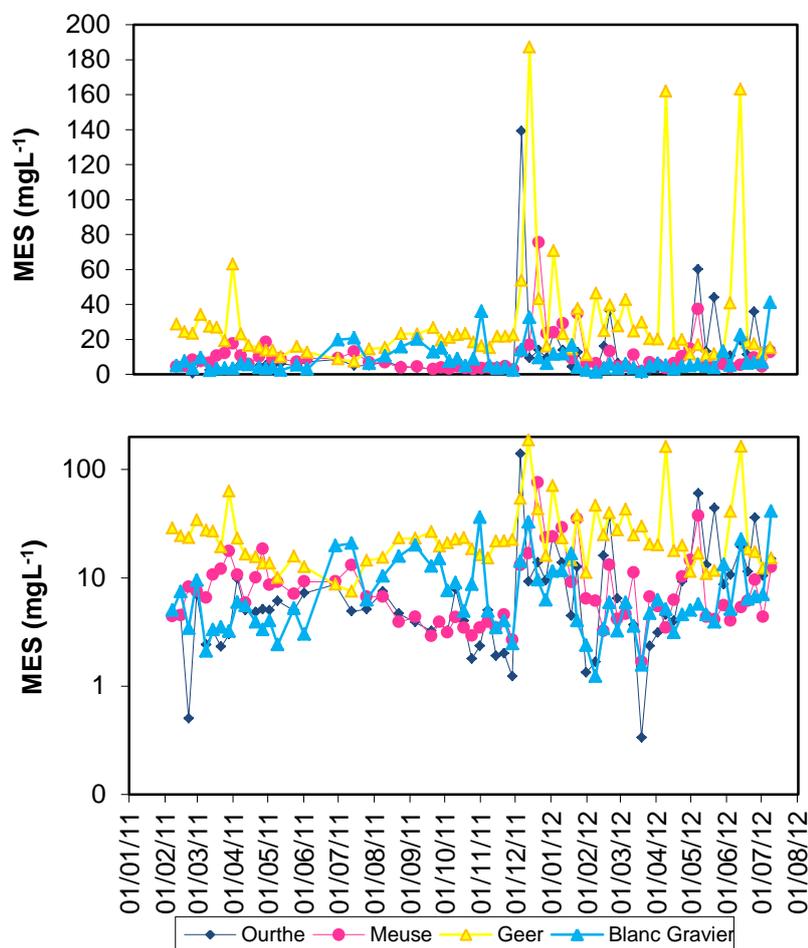


Figure 24 : Evolution de la MES (μgL^{-1}) dans 4 cours d'eau (Ourthe, Meuse, Geer et Blanc Gravier) de février 2011 à juillet 2012. Le graphique du haut est en échelle linéaire et celui du bas en échelle logarithmique.

La **Figure 25** représentant la concentration en chlorophylle-a au cours du temps montre que, pour toutes les stations à l'exception du ruisseau du Blanc Gravier, celle-ci était beaucoup plus importante lors de la période printanière (13.8 à 168.2 $\mu\text{g L}^{-1}$ pour le printemps 2011 dans la Meuse) que le reste de l'année (0.3 à 8.1 $\mu\text{g L}^{-1}$ pour le reste de l'année dans la Meuse). Les concentrations ont commencé à augmenter au début du printemps avec un maximum vers le mois d'avril pour enfin diminuer progressivement jusqu'au printemps. Les concentrations en chlorophylle dans le ruisseau

du Blanc Gravier n'ont pas subi cette variation saisonnière et reste similaires tout au long de l'année. La Meuse est le cours d'eau qui a présenté les concentrations en chlorophylle les plus importantes lors de la période de forte activité photosynthétique (13.8 à 168.2 $\mu\text{g L}^{-1}$). Au même moment, le Geer et l'Ourthe avaient des concentrations proches et intermédiaires entre celle de la Meuse et du ruisseau du Blanc Gravier. Le reste de l'année, les valeurs de la Meuse ont chuté pour arriver à des valeurs proches de celles du ruisseau du Blanc Gravier et donc sous les valeurs rencontrées dans l'Ourthe ou dans le Geer. Une variabilité interannuelle est visible sur ce graphique, les valeurs maximales lors de l'efflorescence phytoplanctonique du printemps 2012 étant plus faibles que celles du printemps 2011.

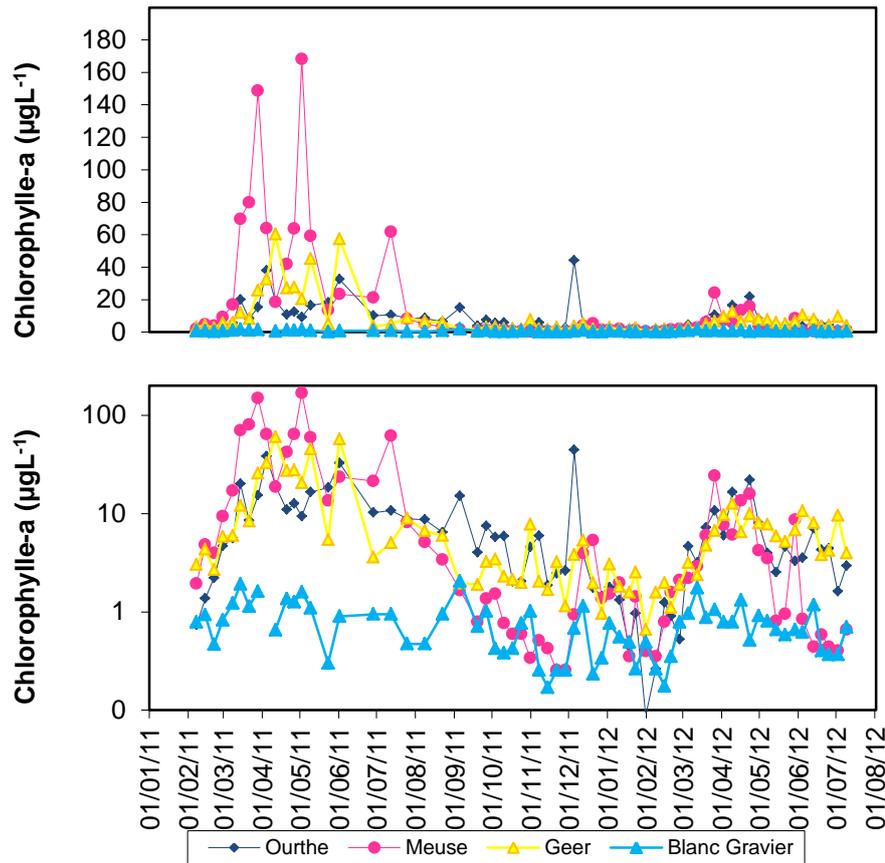


Figure 25 : Evolution de la concentration en chlorophylle-a ($\mu\text{g L}^{-1}$) dans 4 cours d'eau (Ourthe, Meuse, Geer et Blanc Gravier) de février 2011 à juillet 2012. Le graphique du haut est en échelle linéaire et celui du bas en échelle logarithmique.

3.1.2 Les gaz.

Le Geer se distingue clairement des autres cours d'eau par des valeurs de pCO_2 (4299 à 16024 ppm) près de 10 fois supérieures à celles du ruisseau du Blanc Gravier (825 à 5516 ppm) et de l'Ourthe (124 à 1966 ppm). Les valeurs les plus basses obtenues pour l'Ourthe peuvent même être 100 fois moindres que celles du Geer. Ces valeurs ont été observées au début du printemps 2011 et du printemps 2012. En effet, des minima ont été constatés dans l'Ourthe et dans la Meuse au printemps lors des efflorescences phytoplanctonique, ce phénomène n'étant pas visible dans le Geer malgré l'efflorescence phytoplanctonique printanière. La Meuse présente des valeurs proches de celles de l'Ourthe et du ruisseau du Blanc Gravier lors des périodes de crues mais avec une

augmentation des valeurs de $p\text{CO}_2$ lors de la période d'étiage. La valeur moyenne de $p\text{CO}_2$ dans le Geer ayant été de 8835 ppm pour la période de crue et de 12143 ppm pour la période d'étiage, l'amplitude des variations saisonnières de $p\text{CO}_2$ dans le Geer a été plus élevée que celle dans la Meuse (2096 ppm pendant la crue contre 4191 ppm pendant l'étiage) elle-même supérieure à celle de l'Ourthe (1352 ppm pendant la période de crue contre 1068 ppm pendant l'étiage).

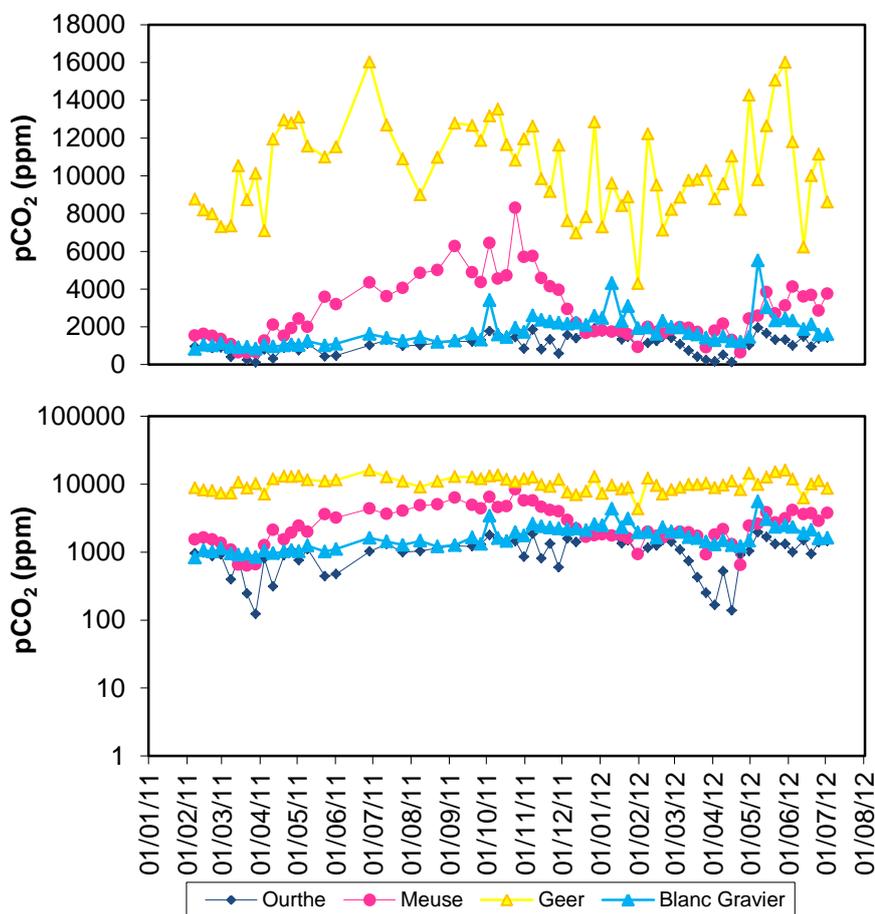


Figure 26 : Evolution de la $p\text{CO}_2$ (ppm) dans 4 cours d'eau (Ourthe, Meuse, Geer et Blanc Gravier) de février 2011 à juillet 2012. Le graphique du haut est en échelle linéaire et celui du bas en échelle logarithmique.

La mesure de l'oxygène dissous lors des échantillonnages permet de constater que tous les cours d'eau étudiés n'ont pas réagi pas de la même façon aux variations saisonnières. Le Geer avait des valeurs de saturation en O_2 inférieures à celles des autres cours d'eau, ces valeurs pouvant descendre à des saturations de quelques pourcents seulement (**Figure 27**).

La Meuse ainsi que le Geer présentaient une diminution globale du pourcentage de saturation lors de la période d'étiage alors que l'Ourthe et le ruisseau du Blanc Gravier n'ont pas semblé subir de variation à cette saison. De plus, l'Ourthe et le ruisseau du Blanc Gravier avaient des saturations proches de 100% toute l'année, l'Ourthe ayant même régulièrement des valeurs supérieures à 100%. L'Ourthe et la Meuse avaient des saturations en O_2 supérieures à 100% lors des épisodes d'efflorescence phytoplanktonique. Après ces pourcentages de saturations élevés, la Meuse n'a plus atteint la saturation lors de la période d'étiage et n'a vu sa saturation augmenter que lors des crues hivernales. La Meuse est le cours d'eau qui a subit les plus fortes variations de saturation entre les différentes phases de crue et d'étiage, ces valeurs passant de plus de 100% à près de 40% de saturation.

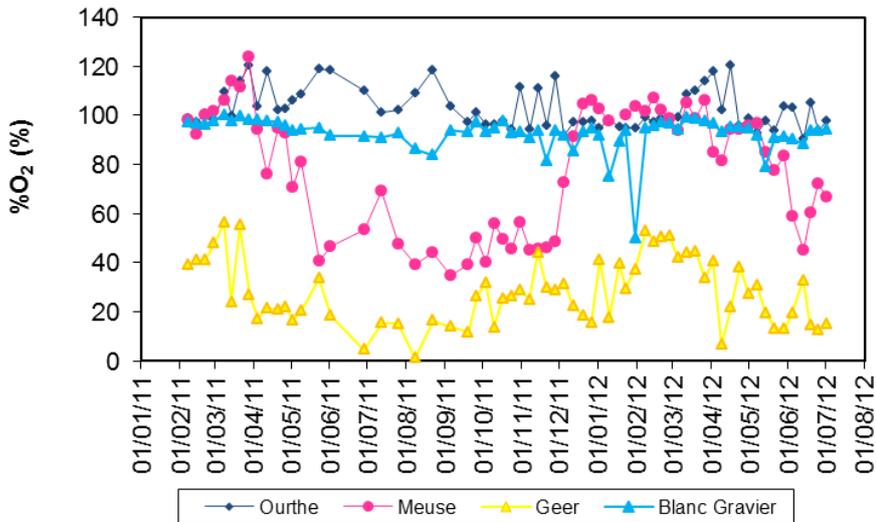


Figure 27 : Evolution de la saturation en O₂ (%) dans 4 cours d'eau (Ourthe, Meuse, Geer et Blanc Gravier) de février 2011 à juillet 2012.

Les concentrations en CH₄ représentées sur la **Figure 28** montrent que les 4 cours d'eau étudiés présentaient des différences importantes au niveau de leur teneur en CH₄. En effet, le Geer possédait des valeurs de CH₄ (3275 à 15709 nmol L⁻¹) 10 à 1000 fois supérieures à celles des autres stations. La Meuse a vu ses concentrations en CH₄ (82 à 1407 nmol L⁻¹) diminuer brusquement lors du début de la période de crue avant de ré-augmenter au printemps et pendant la période d'étiage suivante. L'Ourthe (25 à 213 nmol L⁻¹) et le ruisseau du Blanc Gravier (4 à 77 nmol L⁻¹) ont aussi eu une augmentation de leurs concentrations en méthane du printemps jusqu'à la période d'étiage suivi d'une diminution progressive jusqu'au printemps suivant.

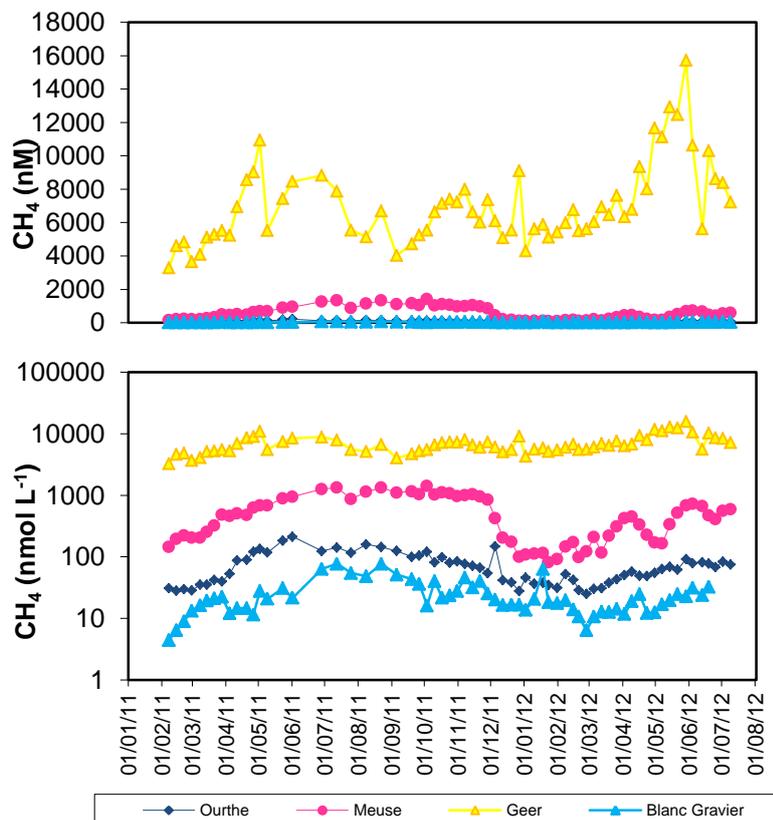


Figure 28 : Evolution de la concentration en CH₄ (nmol L⁻¹) dans 4 cours d'eau (Ourthe, Meuse, Geer et Blanc Gravier) de février 2011 à juillet 2012. Le graphique du haut est en échelle linéaire et celui du bas en échelle logarithmique.

Les concentrations en N_2O du Geer étaient également supérieures à celles des 3 autres cours d'eau étudiés (**Figure 29**). La Meuse avait des valeurs légèrement supérieures à celles de l'Ourthe et du ruisseau du Blanc Gravier. Des variations saisonnières ont eu lieu dans l'Ourthe, des valeurs plus faibles de N_2O lors de la période d'étiage ayant été mesurées. Les autres cours d'eau n'ont pas présenté de variations saisonnières bien que les valeurs pour le ruisseau du Blanc Gravier aient été plus élevées en 2012 qu'en 2011.

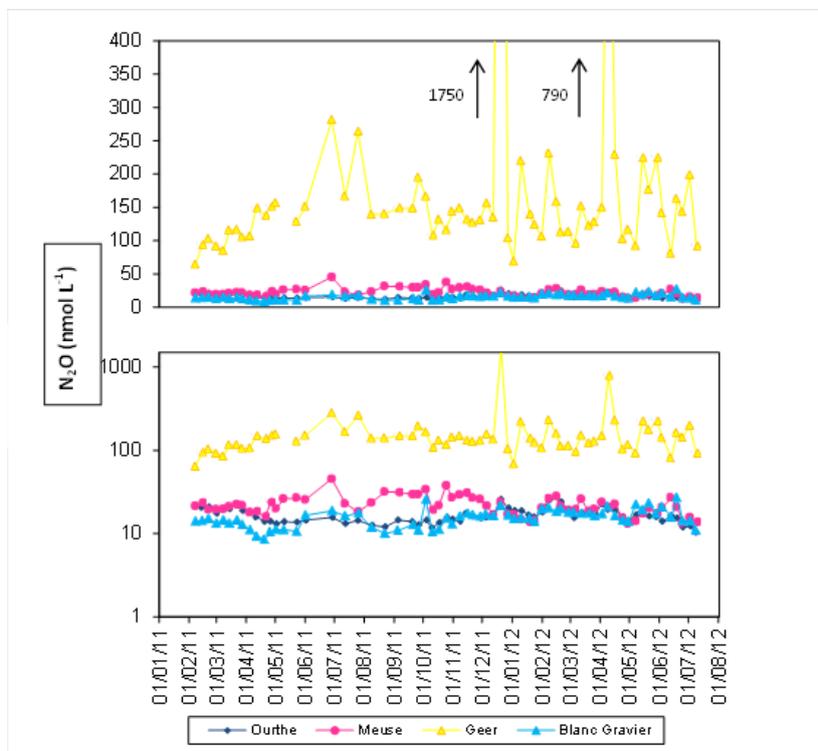


Figure 29 : Evolution de la concentration en N_2O (nmol L⁻¹) dans 4 cours d'eau (Ourthe, Meuse, Geer et Blanc Gravier) de février 2011 à juillet 2012. Le graphique du haut est en échelle linéaire et celui du bas en échelle logarithmique.

3.1.3 Nutriments

L'évolution des concentrations en NO_3^- dans les différents cours d'eau, à l'exception du ruisseau du Blanc Gravier, a montré une augmentation globale de la concentration lors de la période de crue (**Figure 30**). Les concentrations en NO_3^- ont diminué pendant le printemps et se sont remis à augmenter au milieu de l'été pour la Meuse et le Geer et au début de l'hiver dans le cas de l'Ourthe. Les concentrations les plus élevées étaient rencontrées dans le Geer. Néanmoins, les concentrations en nitrates de celui-ci ont chuté sous les valeurs des autres cours d'eau à la fin du printemps. Le cas du ruisseau du Blanc Gravier est différent des 3 autres, celui-ci n'ayant pas présenté de variations saisonnières de ses concentrations en NO_3^- (**Figure 30**).

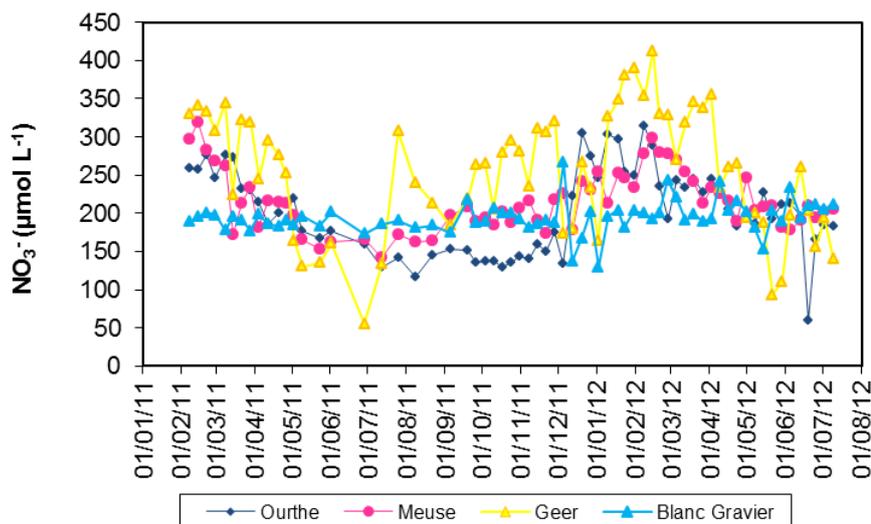


Figure 30 : Evolution des concentrations en nitrate ($\mu\text{mol L}^{-1}$) dans 4 cours d'eau (Ourthe, Meuse, Geer et Blanc Gravier) de février 2011 à juillet 2012.

La **Figure 31** représente l'évolution des concentrations en NO_2^- au cours de la période d'étude. Tout au long de ce laps de temps, des différences importantes entre les différents cours d'eau ont été observées. Les Geer est la masse d'eau où les nitrites étaient les plus abondants (5 à 42 $\mu\text{mol L}^{-1}$), suivi par la Meuse (1 à 8 $\mu\text{mol L}^{-1}$) puis l'Ourthe (0.1 à 4 $\mu\text{mol L}^{-1}$) et enfin le ruisseau du Blanc Gravier (0 à 2.2 $\mu\text{mol L}^{-1}$).

La Meuse a présenté une variation saisonnière de ces concentrations en NO_2^- . En effet, des concentrations plus importantes ont été mesurées lors de la période d'étiage. Le Geer avait des valeurs très variables d'une semaine à l'autre ne suivant pas les variations de débit. L'Ourthe a subi une augmentation de concentration en nitrites du printemps jusqu'à la moitié de l'été. Le ruisseau du Blanc Gravier a eu des concentrations plus élevées pendant la période de crue.

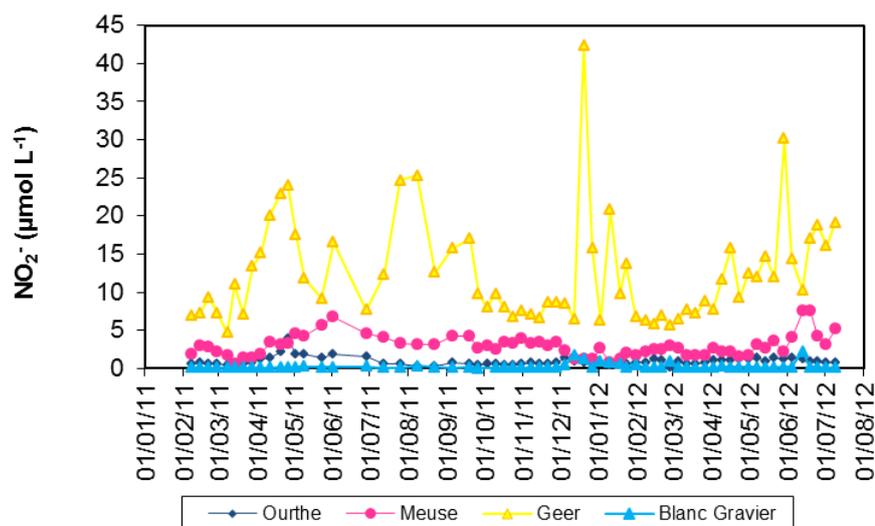


Figure 31: Evolution des concentrations en nitrite ($\mu\text{mol L}^{-1}$) dans 4 cours d'eau (Ourthe, Meuse, Geer et Blanc Gravier) de février 2011 à juillet 2012.

Tout comme pour les NO_2^- , les concentrations en NH_4^+ rencontrées dans l'eau du Geer (82.3 à 312 $\mu\text{mol L}^{-1}$) étaient largement supérieures à celles des autres stations. La Meuse présentait des concentrations en NH_4^+ (2.1 à 79.3 $\mu\text{mol L}^{-1}$) en moyenne 10fois inférieures à celles du Geer (82.3 à 312 $\mu\text{mol L}^{-1}$). L'Ourthe (0.02 à 7.78 $\mu\text{mol L}^{-1}$) et le ruisseau du Blanc Gravier (0 à 24.2 $\mu\text{mol L}^{-1}$) des concentrations jusqu'à 100 fois inférieures à celles du Geer (**Figure 32**).

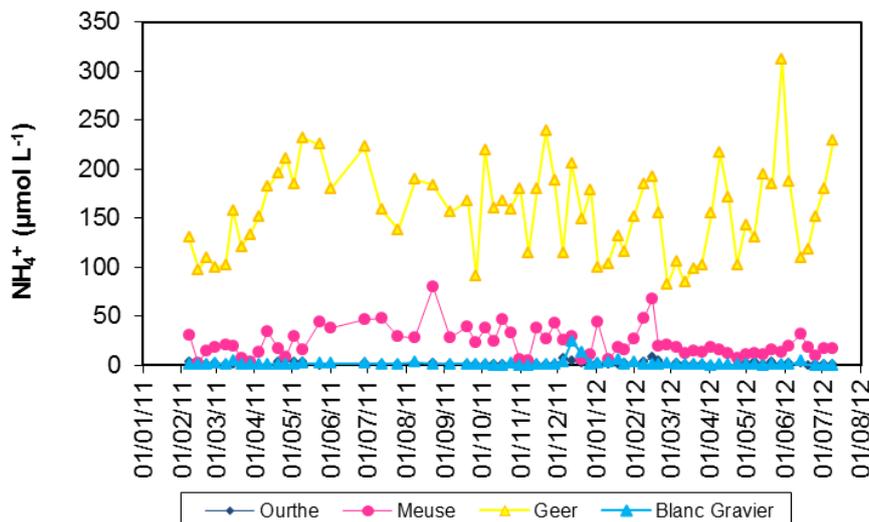


Figure 32: Evolution de la concentration en ammonium ($\mu\text{mol L}^{-1}$) dans 4 cours d'eau (Ourthe, Meuse, Geer et Blanc Gravier) de février 2011 à juillet 2012.

Les graphiques du SRP (**Figure 33 A**) et du Ptot (**Figure 33 B**) ont des allures similaires. Une augmentation des concentrations de ces éléments a été mesurée du printemps jusqu'en automne où elles ont commencé à décroître jusqu'au printemps suivant. Dans le cas des SRP, cette variation saisonnière a été plus marquée pour la Meuse (0.2 à 19.1 $\mu\text{mol L}^{-1}$) et le Geer (0.7 à 24.9 $\mu\text{mol L}^{-1}$) que dans l'Ourthe (0.03 à 1.7 $\mu\text{mol L}^{-1}$) et le ruisseau du Blanc Gravier (0.4 à 6.2 $\mu\text{mol L}^{-1}$). L'Ourthe présentait des minima de concentration en SRP lors de la période printanière.

En plus de l'augmentation perçue lors du printemps et de l'été, des pics de concentration en Ptot ont été observés lors de la période de crue.

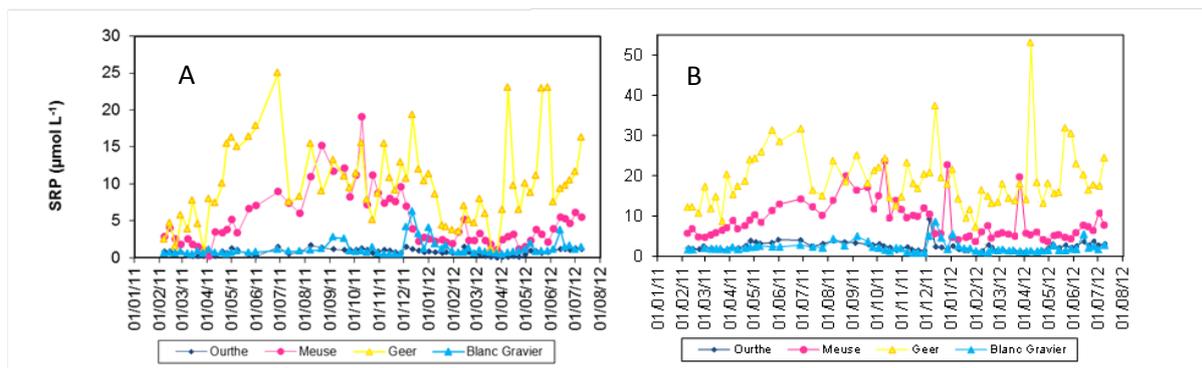


Figure 33: Evolution des concentrations en SRP (A) et en phosphore total (B) ($\mu\text{mol L}^{-1}$) dans 4 cours d'eau (Ourthe, Meuse, Geer et Blanc Gravier) de février 2011 à juillet 2012.

3.2 Suivi longitudinal

Les 2 campagnes de prélèvements effectuées sur l'Ourthe (21 et 22 septembre 2011 et 14 et 15 mars 2012) permettent de caractériser les variations longitudinales des variables physico-chimiques, lors de 2 saisons différentes (fin d'étiage et fin de crue). Trois stations de prélèvement étaient dans l'Ourthe orientale, 3 autres dans l'Ourthe occidentale et les 10 dernières dans l'Ourthe moyenne et inférieure (délimitée par l'Amblève à Comblain-au-Pont).

Les températures étaient plus élevées lors de la campagne du mois de septembre (11.5 à 15.4°C) que lors de celle du mois de mars (4.9 à 11.0°C) (**Figure 34A**). Les températures ont augmenté de l'amont vers l'aval, à l'exception de l'Ourthe occidentale en mars qui présentait des températures supérieures aux autres endroits.

La conductivité (**Figure 34B**) augmentait de l'amont vers l'aval, les valeurs étant généralement plus élevées en mars qu'en septembre.

L'alcalinité totale présente des différences bien marquées entre les 2 campagnes (**Figure 34D**). En effet, en septembre, la conductivité était plus élevée (0.5 à 1mmol.kg⁻¹) qu'en mars. On constate également que les différences entre les 2 campagnes tendaient à augmenter plus on se rapprochait de la confluence avec la Meuse.

Les valeurs de pH indiquaient des différences plus marquées pour l'Ourthe orientale et occidentale, et des valeurs supérieures en septembre qu'en mars. Les valeurs de pH dans l'Ourthe étaient de plus en plus proches, plus on se rapprochait de la confluence avec la Meuse (**Figure 34C**).

Les MES étaient également plus importantes pour la majorité des points de prélèvements pour la campagne de septembre. Certains points avaient cependant des valeurs très proches, notamment ceux de Maboge (km 118.5) et de Comblain-au-Pont (km 33) (**Figure 34E**).

La chlorophylle-a était plus élevée en septembre qu'en mars à l'exception des deux stations les plus en amont de l'Ourthe occidentale (**Figure 34F**). En septembre, la chlorophylle-a a fortement augmenté dans l'Ourthe inférieure par rapport à l'Ourthe moyenne, alors qu'elle était moins variable en septembre.

En mars et en septembre le %O₂ augmentait de l'amont vers l'aval, les valeurs étaient cependant plus variables en septembre (80.2 à 126.7%) qu'en mars (94.6 à 114.6%), les changements longitudinaux étant plus brusques en septembre qu'en mars (**Figure 34H**).

La pCO₂ diminuait fortement de l'amont vers l'aval dans l'Ourthe occidentale et orientale (**Figure 34G**). Dans l'ourthe moyenne et inférieure les variations longitudinales ont été similaires en mars et septembre : augmentation initiale suivie par une diminution et augmentation à Chénée (Km 0). Dans l'Ourthe orientale, occidentale et moyenne les pCO₂ de mars étaient en général supérieures à celles de septembre alors que l'inverse a été observé dans l'Ourthe inférieure.

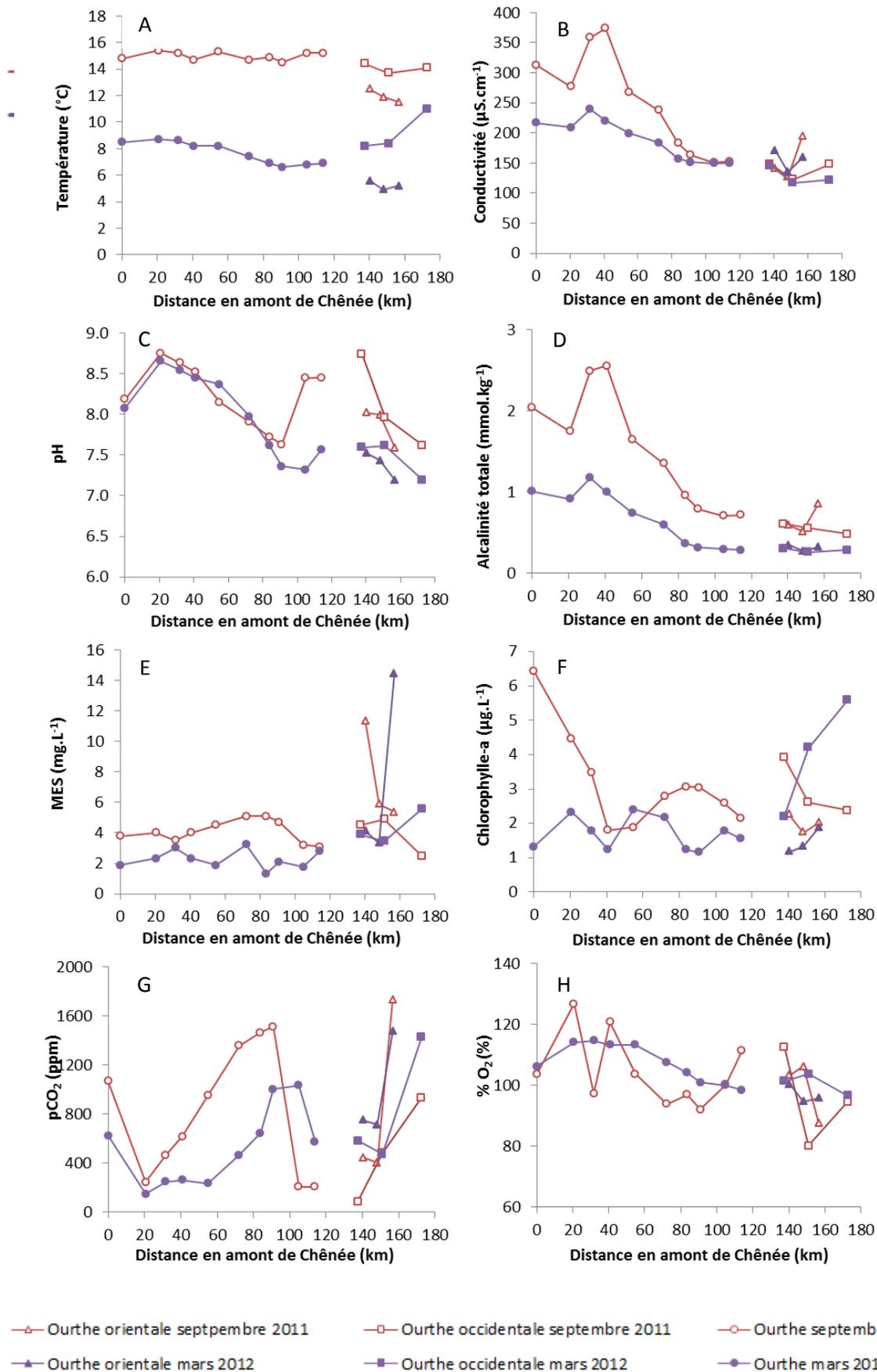


Figure 34: Evolution de: A: la température (°C), B: la conductivité ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), C: le pH, D: l'alcalinité totale ($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$), E: les MES ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), F: la chlorophylle-a ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), G: la pCO_2 (ppm), H: la saturation en O_2 ($\%\text{O}_2$) pour les 2 campagnes d'échantillonnage sur l'Ourthe.

Les mesures de CH_4 effectuées le long de l'Ourthe (**Figure 35A**) ont montré que la concentration rencontrée à la première station de prélèvement sur l'Ourthe orientale (411 nmol L^{-1} en septembre, 326 nmol L^{-1} en mars) était largement supérieure aux suivantes (44 à 361.7 nmol L^{-1} en septembre, 20.6 à 73 nmol L^{-1} en mars). De même, la première station de l'Ourthe occidentale avait une valeur supérieure (139 nmol L^{-1} en septembre, 50 nmol L^{-1} en mars) à celles des 2 autres stations de cette portion (70 et 56 nmol L^{-1} en septembre, 48 et 29 nmol L^{-1} en mars). L'Ourthe moyenne et inférieure présentaient des valeurs relativement stables en mars (27.3 à 73 nmol L^{-1}), mais plus variables avec une tendance à l'augmentation en septembre (63 à 361.7 nmol L^{-1}). La comparaison des valeurs obtenues lors des 2 campagnes montre que les concentrations en CH_4 lors de la campagne du mois de septembre étaient systématiquement plus élevées que celles du mois de mars.

A l'inverse, les concentrations en N_2O étaient plus élevées pour la campagne de mars (13.4 à 32.5 nmol L^{-1}) que celles de septembre (8.1 à 26 nmol L^{-1}) (**Figure 35B**). Les tendances du N_2O étaient similaires à celles du CH_4 , avec une diminution importante de l'amont vers l'aval dans l'Ourthe orientale et occidentale, et une tendance à l'augmentation dans l'Ourthe moyenne et inférieure.

Les concentrations en NO_3^- étaient en moyenne 3 fois plus élevées en mars qu'en septembre (**Figure 35C**). En septembre et en mars, les concentrations de NO_3^- diminuaient de l'amont vers l'aval dans l'Ourthe orientale et occidentale. En mars la concentration en NO_3^- diminuait de l'amont vers l'aval dans l'Ourthe moyenne et inférieure, alors qu'en septembre la tendance était à l'augmentation.

Les concentrations en NO_2^- (0.1 à 5.2 $\mu\text{mol L}^{-1}$ en septembre, 0.4 à 1.2 $\mu\text{mol L}^{-1}$ en mars) étaient 100 à 200 fois inférieures à celles des NO_3^- (55.9 à 352.4 $\mu\text{mol L}^{-1}$ en septembre, 239.2 à 372.4 $\mu\text{mol L}^{-1}$ en mars) et étaient relativement constantes à l'exception de l'Ourthe moyenne et inférieure en septembre (**Figure 35D**).

Les concentrations en NH_4^+ (0.6 à 3.5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ en septembre, 0.02 à 3.1 $\mu\text{mol L}^{-1}$ en mars) étaient aussi largement inférieures à celles des NO_3^- (**Figure 35E**). Dans l'Ourthe occidentale et orientale la concentration en NH_4^+ a décliné rapidement de l'amont vers l'aval. Dans l'Ourthe moyenne et inférieure, il n'y a pas eu de tendance marquée dans les concentrations en NH_4^+ en mars et en septembre. En général les concentrations en NH_4^+ sont plus élevées en septembre qu'en mars dans l'Ourthe moyenne et inférieure.

L'évolution des concentrations en SRP (**Figure 35F**) et de celle du phosphore total (**Figure 35G**) sont relativement comparables. En effet, les concentrations qui ont été rencontrées dans l'Ourthe orientale ainsi que dans l'Ourthe occidentale étaient très élevées en amont et ont diminué très fortement vers l'aval. Dans l'Ourthe moyenne et inférieure, les valeurs en mars étaient très stables, tournant aux alentours de 0.5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ pour les SRP et de 1 $\mu\text{mol L}^{-1}$ pour le phosphore total. Dans l'Ourthe moyenne et inférieure, la tendance était à l'augmentation de l'amont vers l'aval pour le SRP et le Ptot en septembre.

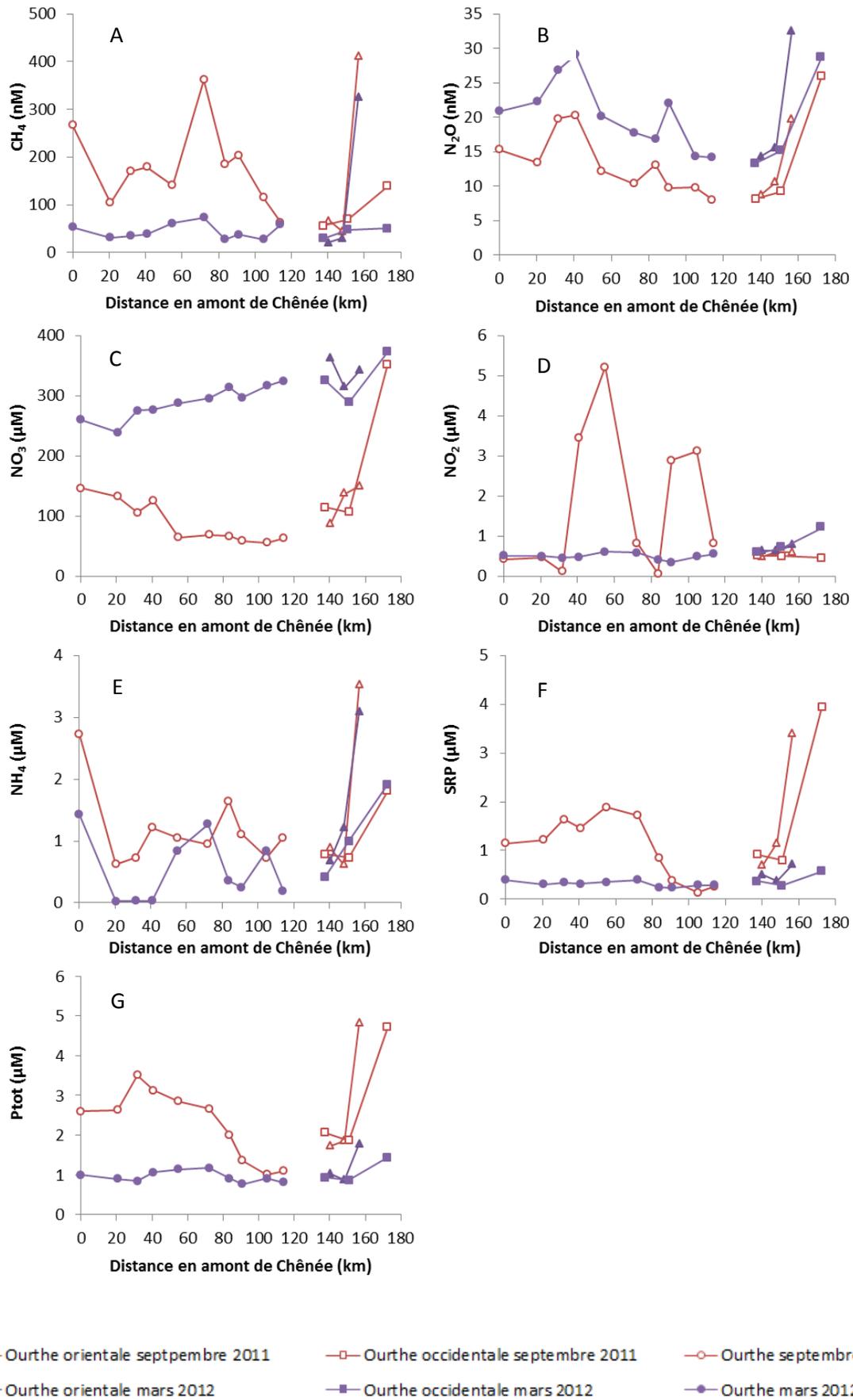


Figure 35: Evolution de la concentration en: A: CH_4 (nM), B: N_2O (nM), C: NO_3 (μM), D: NO_2 (μM), E: NH_4 (μM), F: SRP (μM), G: Ptot (μM) pour les 2 campagnes d'échantillonnage sur l'Ourthe.

4. Discussion

Le cycle hydrologique (appréhendé par le débit), la température et l'activité biologique (appréhendée par la saturation en O₂) sont 3 facteurs pouvant avoir un contrôle sur la concentration en gaz dans l'eau.

OURTHE

On peut ainsi remarquer que la pCO₂ est fortement reliée au pourcentage de saturation en O₂ (R² = 0.64)(**Figure 36**). La photosynthèse produisant de l'O₂ et consommant du CO₂, alors que l'inverse a lieu lors la dégradation de la matière organique, on peut en déduire que la biologie dans le cours d'eau contrôle en grande partie la dynamique saisonnière de la pCO₂. Les variations de pCO₂ sont peu liées aux variations de débit. Pour les débits supérieurs à 50 m³s⁻¹ les valeurs de pCO₂ sont très peu variables. Par contre, en période d'étiage (débits < 50 m³ s⁻¹), les valeurs de pCO₂ sont très variables. Les variations de pCO₂ sont aussi peu liées aux variations de température.

La saturation en CH₄ est-elle reliée négativement au débit (R² = 0.22) (**Figure 36A**). Pour des débits supérieurs à 40 m³s⁻¹, les concentrations en CH₄ restent relativement constantes et possèdent des valeurs jusqu'à 8 fois inférieures à celles correspondant aux débits inférieurs à 40 m³ s⁻¹. En effet Les concentrations élevées en CH₄ pour les faibles débits peuvent être dues à l'accumulation de celui-ci, la faible vitesse du courant ne permettant pas un dégazage important vers l'atmosphère. Une forte relation avec la température est également mise en évidence sur la **Figure 36B** (R² = 0.65). Cette relation peut provenir du fait que l'augmentation de température augmente l'activité bactérienne présente dans le cours d'eau ou dans les sols, responsable de la formation du CH₄. La concentration en CH₄ n'est pas reliée à la saturation en O₂ dans l'Ourthe.

Dans l'Ourthe, l'analyse des graphiques mettant en relation le pourcentage de N₂O et les 3 paramètres cités ci-dessus ne permet pas de déterminer les processus intervenant dans sa formation.

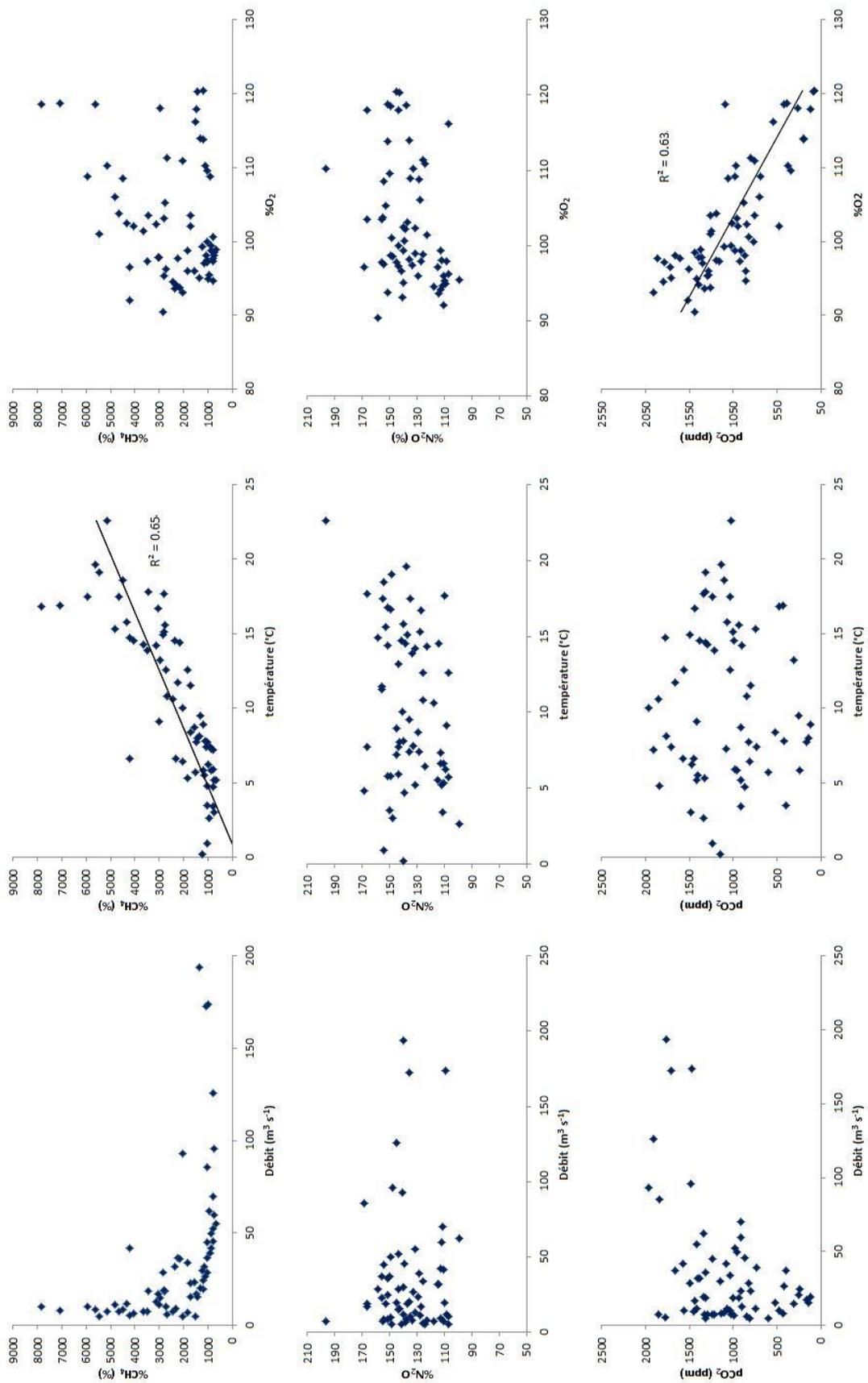


Figure 36 : évolution du pourcentage de saturation en CH₄ et en N₂O(%) et de la pCO₂ (ppm) en fonction du débit (m³s⁻¹), de la température (°C) et du pourcentage en O₂(%) dans l’Ourthe.

MEUSE

La $p\text{CO}_2$, le CH_4 et le N_2O mesurées dans la Meuse lors de la période d'étude sont reliées négativement au débit ($R^2 = 0.20, 0.43$ et 0.35 respectivement) et négativement à la saturation en O_2 ($R^2 = 0.78, 0.75$ et 0.52 respectivement) et positivement à la température ($R^2 = 0.30, 0.64$ et 0.45 respectivement) (**Figure 38**).

Les faibles débits correspondent à la période d'étiage et donc aux températures les plus élevées, ces 2 variables sont indirectement liées. Les augmentations de gaz dans l'eau lors de la période d'étiage peuvent notamment être expliquées par le moindre débit qui permet une accumulation des GES, les échanges avec l'atmosphère étant ralentis.

De plus, des températures plus élevées stimulent l'activité bactérienne et ainsi la production de CH_4 et de N_2O . L'augmentation de température induit également une diminution de la solubilité de l'oxygène favorisant la dégradation anaérobie dans les sédiments du cours d'eau menant à la formation de CH_4 et de N_2O .

La $p\text{CO}_2$ observée en période d'étiage est plus importante que le reste de l'année. L'augmentation de température favorisant l'activité biologique, plus de CO_2 est produit à cette période par la dégradation de la matière organique comme indiqué par la corrélation avec le $\% \text{O}_2$. Les organismes hétérotrophes responsables de la formation de CO_2 consomment également de l' O_2 . Les valeurs les plus faibles de CO_2 étant rencontrées au printemps, elles correspondent à l'efflorescence du phytoplancton consommant du CO_2 , et produisant de l' O_2 , lors de la photosynthèse.

La **Figure 38H** montre que la $p\text{CO}_2$ et la température ainsi que la concentration en CH_4 et la température, en plus d'être corrélées, sont liées par une relation d'hystérèse. Pour une même température, on remarque qu'en période de fin d'étiage la $p\text{CO}_2$ et la concentration en CH_4 sont plus importantes qu'en fin de crue. L'accumulation de matière organique lors de l'étiage apporte un substrat aux bactéries méthanogènes et aux organismes effectuant une respiration aérobie produisant respectivement du CH_4 et du CO_2 .

La **Figure 37**, montrant les relations entre le pourcentage de saturation en N_2O et les différentes formes d'azote inorganique dissous (NO_3^- , NO_2^- et NH_4^+) permet de constater que la saturation en N_2O est relié positivement aux NO_2^- ($R^2 = 0.30$) et aux NH_4^+ ($R^2 = 0.21$) et négativement aux NO_3^- ($R^2 = 0.29$).

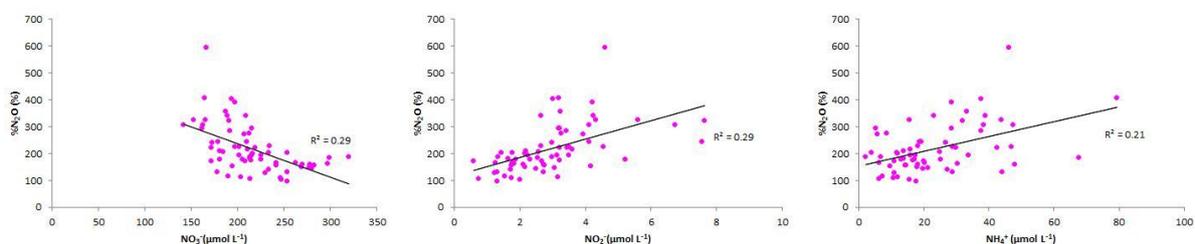


Figure 37 : relation entre le pourcentage de saturation en N_2O (%) et les 3 formes d'azote inorganique dissous (NO_3^- , NO_2^- et NH_4^+) ($\mu\text{mol L}^{-1}$).

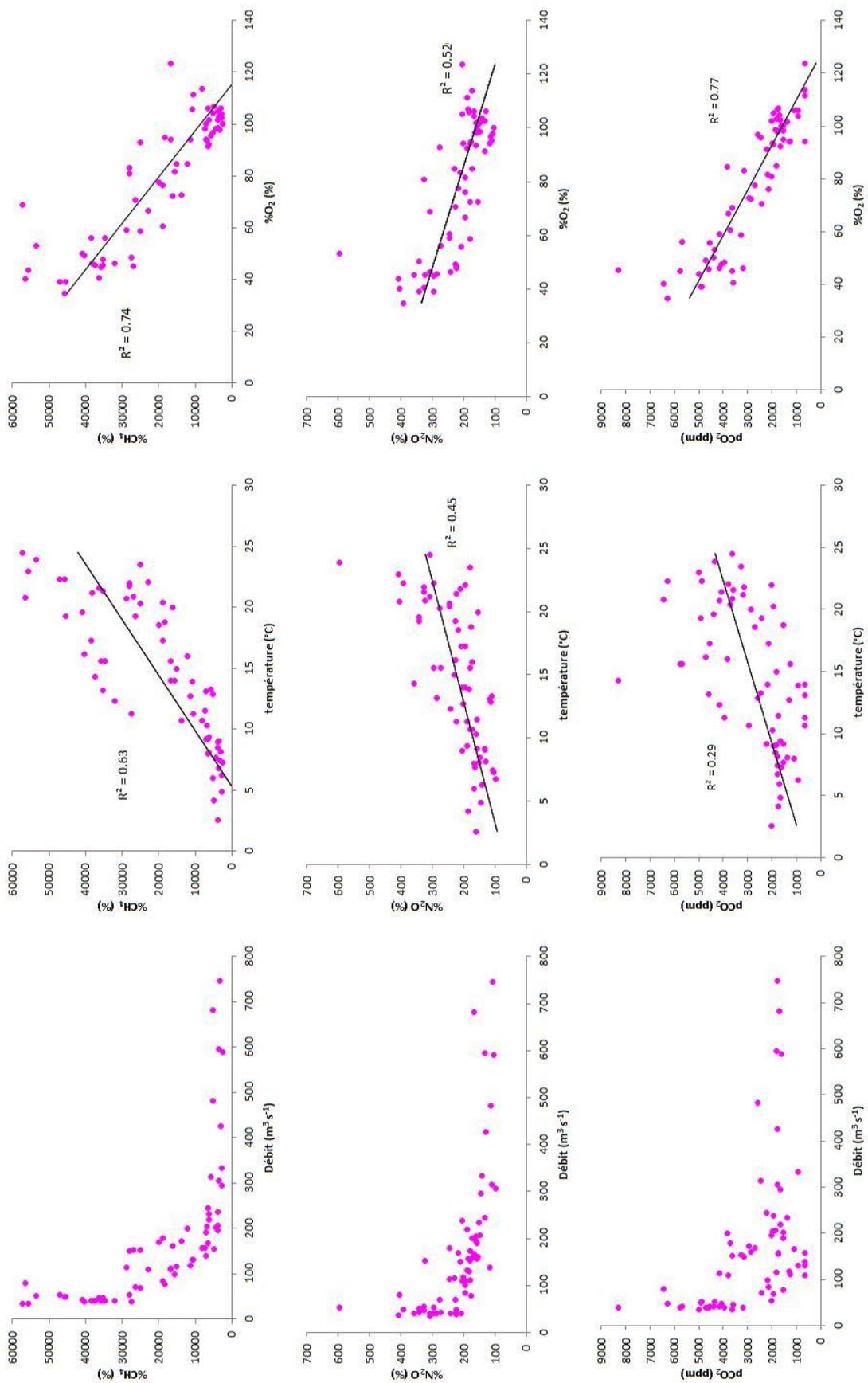


Figure 38 : évolution du pourcentage de saturation en CH₄ et en N₂O(%) et de la pCO₂ (ppm) en fonction du débit (m³s⁻¹), de la température (°C) et du pourcentage en O₂(%) dans la Meuse.

GEER

Il faut tout d'abord remarquer que le Geer possède des teneurs en GES particulièrement élevées par rapport aux 3 autres cours d'eau. Le débit du Geer étant plus faible de 2 ordres de grandeur par rapport à celui de la Meuse ou de l'Ourthe, le temps de résidence plus long associé aux pressions dues aux activités agricoles favorisent l'eutrophisation et la production de GES. De plus, les échanges gazeux entre l'eau et l'atmosphère, à débit faible, peuvent être ralentis favorisant l'accumulation des gaz dans l'eau.

On ne remarque pas de relation entre la saturation en GES et le débit dans le cas du Geer (**Figure 40**). Celui-ci restant quasi constant toute l'année il ne peut influencer la formation ou la diffusion des gaz.

Une tendance similaire est observée pour les 3 gaz au niveau de leur relation avec la température et le l'oxygène. En effet, ils sont tous reliés positivement à la température et négativement à la saturation en oxygène. En période d'été, la température augmente et stimule le métabolisme des bactéries. La respiration aérobie liée à l'activité biologique produit du CO_2 et consomme de l' O_2 , ce qui correspond bien à la relation négative entre le pCO_2 et la saturation en O_2 ($R^2=0.27$). La dynamique saisonnière de la pCO_2 est donc contrôlée par l'activité biologique elle-même dépendante de la température ($R^2=0.34$).

L'augmentation de température permet également une stimulation de l'activité bactérienne responsable de la formation de CH_4 ($R^2=0.31$) et de N_2O ($R^2=0.35$). En plus de cette influence directe de la température, une influence indirecte peut intervenir dans la formation de ces gaz. L'augmentation de température induit une diminution de la solubilité de l'oxygène qui vient s'ajouter à la diminution de saturation en O_2 due à la respiration hétérotrophe. La période d'été a donc une saturation en O_2 plus faible ce qui favorise la dégradation anaérobie de la matière organique dans les sédiments produisant ainsi du CH_4 ($R^2=0.24$) et du N_2O ($R^2=0.38$).

Il faut cependant noter que, dans le cas du Geer, une partie importante du méthane produit peut être transmis à l'atmosphère, non pas par diffusion, mais bien par ébullition. En effet, lors des échantillonnages, nous avons fréquemment observé des bulles remontant à la surface de l'eau, ce qui est le plus souvent lié à l'ébullition du CH_4 . Ce phénomène ponctuel n'intervenant pas dans le calcul du flux présenté dans cette étude, une augmentation notable de celui-ci est à envisager.

Tout comme la Meuse, le Geer présente une relation positive entre la saturation en N_2O et la concentration en NO_2^- ($R^2 = 0.25$) et en NH_4^+ , ainsi qu'une relation négative entre sa saturation en N_2O et sa concentration en NO_3^- ($R^2 = 0.25$) (**Figure 39**).

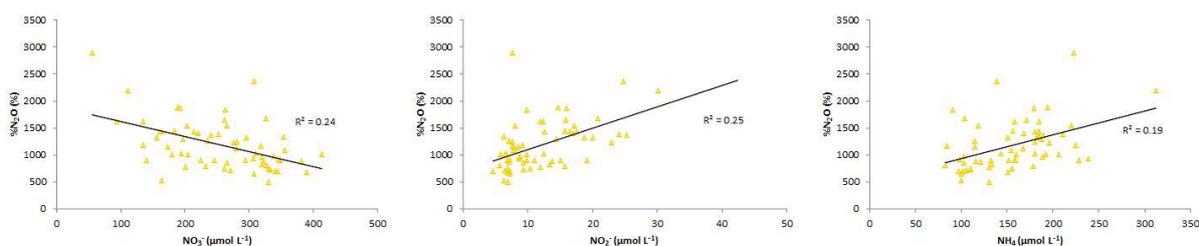


Figure 39 : relations entre le pourcentage de saturation en N_2O (%) et les différentes formes d'azote inorganique (NO_3^- , NO_2^- et NH_4^+) dissous ($\mu\text{mol L}^{-1}$).

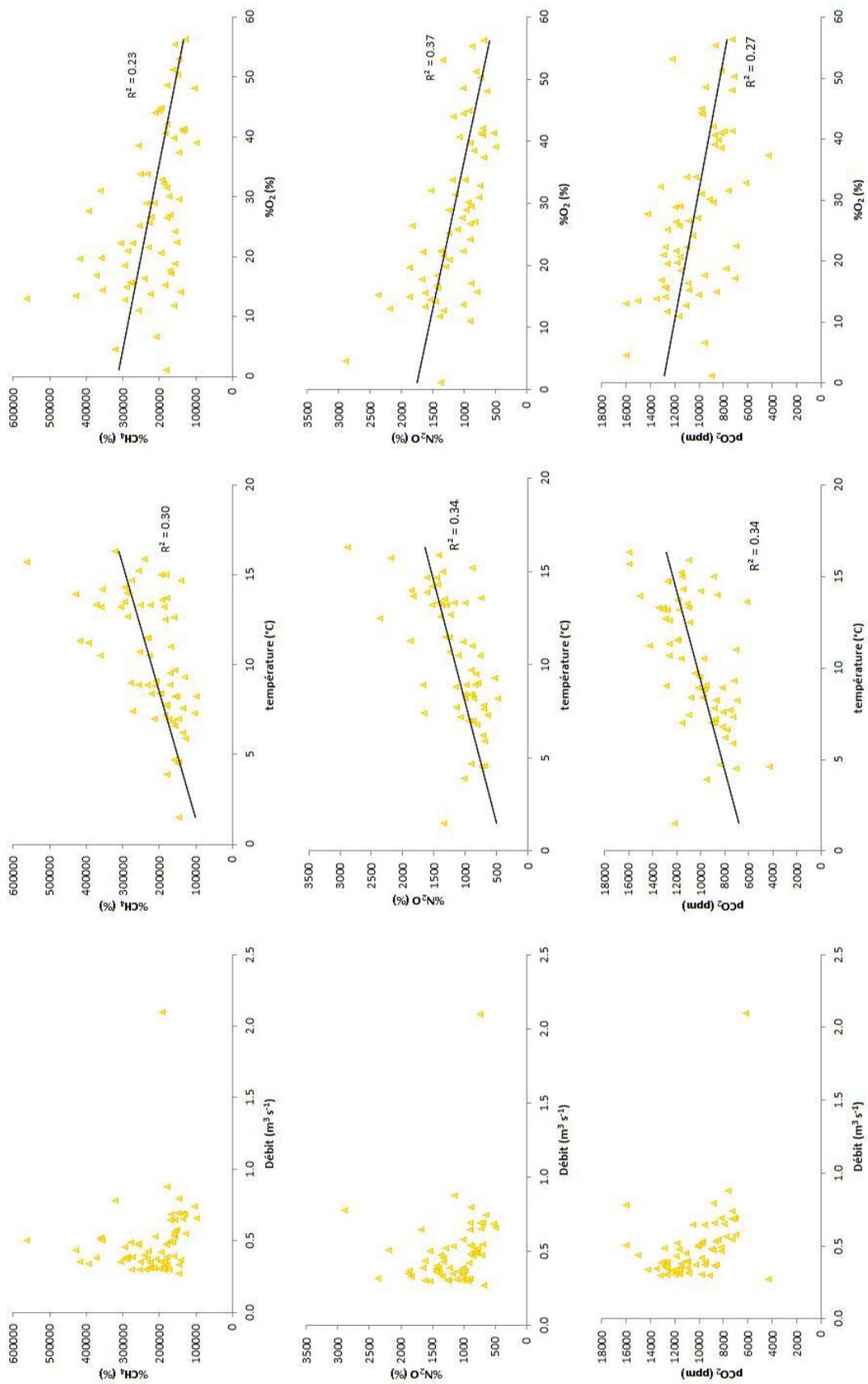


Figure 40 : évolution du pourcentage de saturation en CH₄ et en N₂O(%) et de la pCO₂ (ppm) en fonction du débit (m³s⁻¹), de la température (°C) et du pourcentage en O₂(%) dans le Geer.

RUISSEAU DU BLANC GRAVIER

Les débits de ce cours d'eau n'étant pas disponibles, l'analyse se base uniquement sur les relations entre les GES et la température et la saturation en O₂. Le ruisseau du Blanc Gravier représente l'extrême opposé par rapport au Geer, celui-ci présentant des saturations en GES très basses et pouvant être considéré comme peu anthropisé. Ce ruisseau présente une forte pente qui favorise un débit rapide. Celui-ci permet une aération constante de l'eau et empêche l'accumulation de matière organique ou de fines particules dans le fond du cours d'eau. Le temps de résidence de l'eau est également minimisé ce qui diminue la possibilité d'accumulation des GES.

La **Figure 41** montre que la pCO₂ n'est corrélée ni avec la température ni avec la saturation en O₂. Cela peut laisser supposer que la dynamique saisonnière du pCO₂ dans le ruisseau du Blanc Gravier est peu contrôlée par l'activité biologique in-situ. Les pics de CO₂ semblent correspondre aux maxima de débit observé dans la Meuse (03/10/11, 10/01/12 et 07/05/12) et peuvent donc être induits par l'apport de CO₂, produit dans les sols, par ruissellement lors des épisodes de précipitation/crue.

La saturation en CH₄ est plus ou moins corrélée à la température (R²=0.36), la saturation en O₂ étant proche de 100% toute l'année et n'influençant donc pas la dynamique du CH₄. L'augmentation de température induit une augmentation de saturation en CH₄ en réponse à la stimulation des bactéries méthanogènes dans les sols ou dans l'eau.

Aucune relation n'est trouvée entre la saturation en N₂O et celle en O₂, ni avec la température. Il semble donc que les variations de saturation en N₂O ne proviennent pas d'une modification de l'activité bactérienne par la température ou l'O₂ disponible. Elles pourraient provenir de la nappe phréatique contenant des eaux riches en N₂O (Weymann *et al.*, 2008, Weymann *et al.*, 2009, Well *et al.*, 2005, Mühlherr et Hiscock, 1998).

On observe également une forte corrélation positive avec le pourcentage de N₂O pour les NO₂⁻ (R² = 0.75) et les NH₄⁺ (R² = 0.81) lorsqu'on analyse les 4 cours d'eau ensemble (**Figure 42**). Les NO₃⁻ ne montrent pas cette relation avec la saturation en N₂O. Une forte corrélation entre le N₂O et les NO₂⁻ a déjà été démontrée dans Dong *et al.* (2004) lors de leur étude sur des rivières anglaises et galloises. Une manière d'interpréter cette corrélation est que la formation de N₂O précède celle du NO₂⁻ lors de la nitrification, alors que la formation de N₂O suit celle du NO₂⁻ lors de la dénitrification. Pour les 2 processus, l'étape de formation de N₂O est intimement liée à la présence de NO₂⁻.

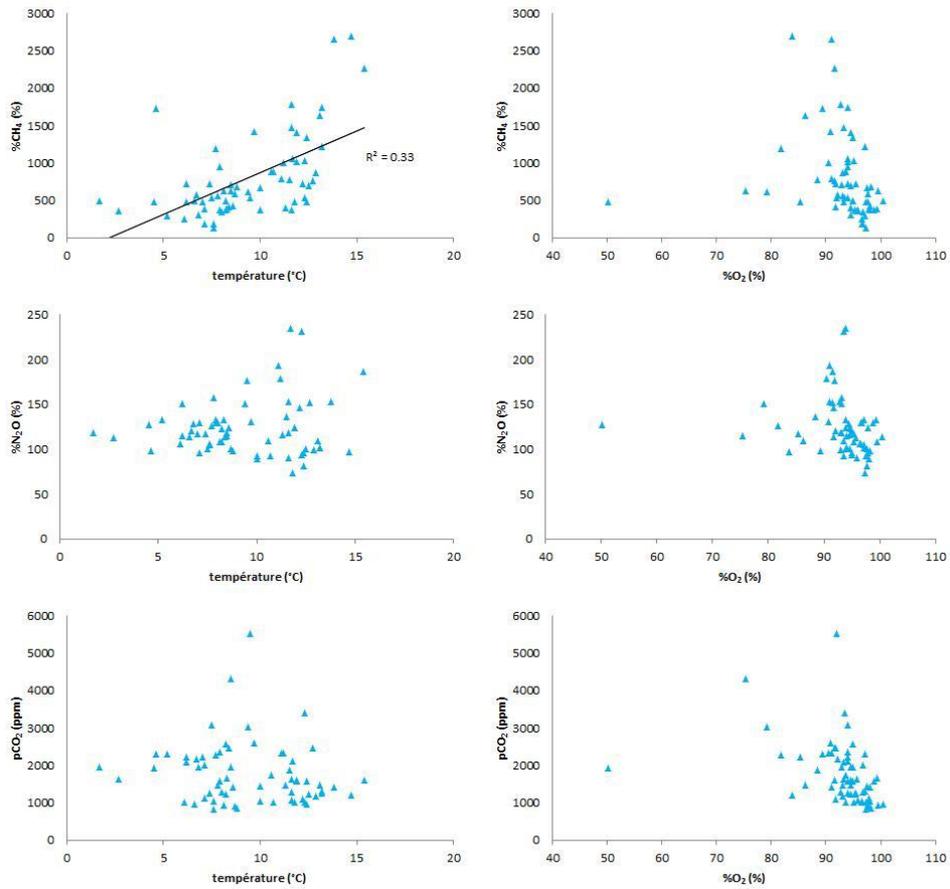


Figure 41 : évolution du pourcentage de saturation en CH₄ et en N₂O(%) et de la pCO₂ (ppm) en fonction du débit (m³s⁻¹), de la température (°C) et du pourcentage en O₂(%) dans le ruisseau du Blanc Gravier.

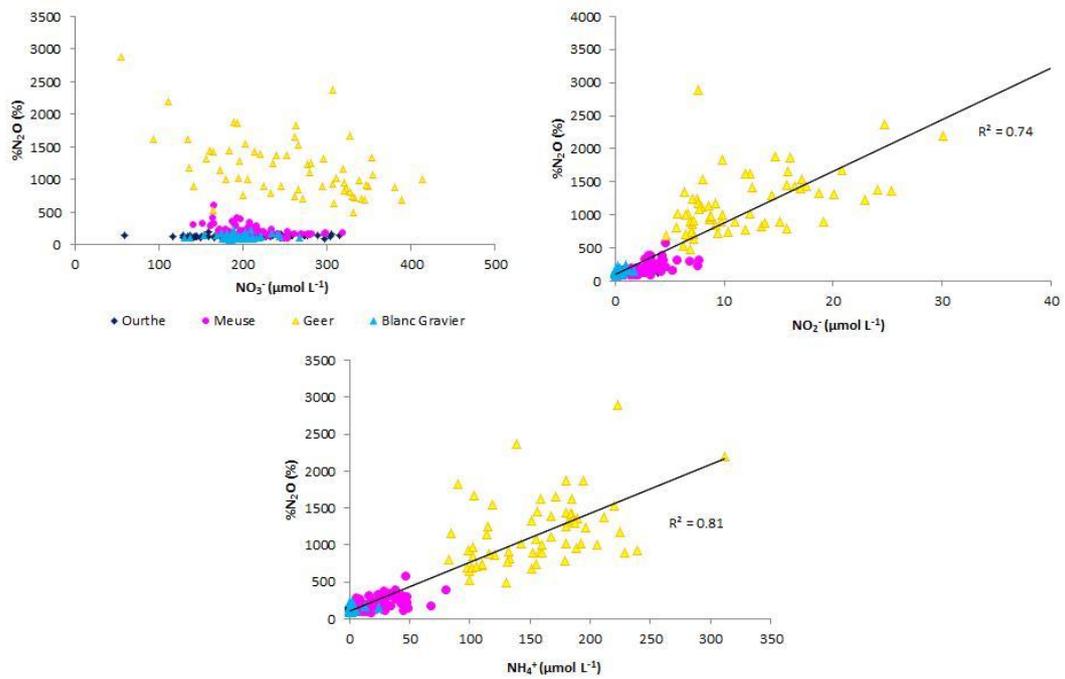


Figure 42 : relation entre le %N₂O (%) et les différentes formes d'azote inorganique dissous (NO₃⁻, NO₂⁻ et NH₄⁺) (μmol L⁻¹).

Le %N₂O et le %O₂ sont corrélés négativement dans la Meuse ($r^2=0.51$) et le Geer ($r^2 = 0.38$) comme on peut également l'observer dans en milieu marin (De Wilde et Helder, 1997), estuarien (de Bie *et al.*, 2002) et en rivière (Garnier *et al.*, 2006). Lorsque l'on analyse les données de manière groupée pour les 4 cours d'eau, la relation négative entre le %N₂O et le %O₂ est d'autant plus marquée (**Figure 43**). Lorsque la concentration en O₂ diminue, la production de N₂O par la nitrification augmente fortement (Goreau *et al.*, 1980). Autant la dénitrification est totalement inhibée en présence de fortes concentrations en O₂, autant en présence de faibles concentrations en O₂ la production de N₂O par dénitrification augmente fortement. Finalement, la diminution de la concentration en O₂ dans la colonne d'eau induit une pénétration plus faible de celui-ci dans les sédiments, une augmentation des processus de dégradation anaérobie, et entre autre de la dénitrification peut dès lors survenir. La relation entre le %N₂O et la saturation en O₂ ne permet donc pas de discerner quel processus (nitrification, dénitrification) est à l'origine du N₂O dans les cours d'eau étudiés. Il en va de même pour les relations entre les N₂O et les NH₄ et entre le N₂O et les NO₂⁻ (**Figure 42**).

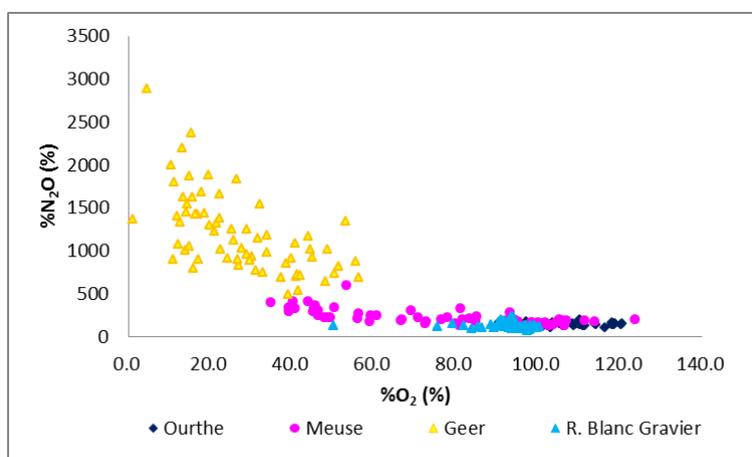


Figure 43 : évolution du pourcentage de N₂O (%) en fonction du pourcentage d'O₂ dans 4 cours d'eau wallons (Ourthe, Meuse, Geer et Blanc Gravier).

Dans la Meuse et l'Ourthe, la pCO₂ est fortement corrélée au %O₂ indiquant que l'activité biologique contrôle ces deux variables. Les systèmes aquatiques continentaux sont en général considérés comme des milieux hétérotrophes, la dégradation de matière organique allochtone étant considérée comme responsable de l'émission de CO₂ vers l'atmosphère par ces systèmes (Cole et Caraco, 2001, Cole *et al.*, 2007). Cependant, dans la Meuse et dans l'Ourthe une sur-saturation en O₂ est observée et dans l'Ourthe une sous-saturation en CO₂ (pCO₂ minimum de 124 ppm alors que l'équilibre avec l'atmosphérique est de 280 ppm). Ceci indique que la production primaire lors des efflorescences phytoplanctoniques contribue également à la relation négative entre la pCO₂ et le %O₂. Cependant, aucune relation entre la pCO₂ et la chlorophylle-a n'a pu être mise en évidence, tout comme dans la rivière York, ce qui a été mis en avant par Raymond *et al.* (1997) comme preuve du contrôle majoritaire de la dégradation de la matière organique dans la saisonnalité de la pCO₂. Cependant, la relation pCO₂/chlorophylle-a va dépendre de la phase de l'efflorescence. En début d'efflorescence, la pCO₂ reste élevée alors que la chlorophylle-a augmente rapidement. Au pic de l'efflorescence la chlorophylle-a est élevée et la pCO₂ faible. Juste après la fin de l'efflorescence la chlorophylle-a est très faible ainsi que la pCO₂. Enfin, la chlorophylle-a reste faible et la pCO₂ augmente. Ainsi, il n'est pas surprenant qu'il n'y a pas de relation directe entre la pCO₂ et la chlorophylle-a. Une relation de type hystérèse serait à attendre, il est cependant difficile de la mettre

en évidence avec les données disponibles, l'efflorescence étant très transitoire (peu de points à forte concentration en chlorophylle-a).

Les variations saisonnières de $p\text{CO}_2$ sont en partie liées aux variations de température et aux variations de la solubilité du CO_2 . Ainsi pour une même concentration en CO_2 , la $p\text{CO}_2$ augmente avec la température car la constante d'Henry augmente. Pour s'affranchir de l'effet de la température sur la $p\text{CO}_2$ on la normalise à une température constante. Dans notre cas la température de 10°C est choisie, il s'agit de la $p\text{CO}_2@10\text{C}^\circ$ alors que la $p\text{CO}_2$ non normalisée est notée $p\text{CO}_2@\text{Tsitu}$. Pour l'ensemble des 4 cours d'eau les corrélations entre $p\text{CO}_2@\text{Tsitu}$ et le $\% \text{O}_2$ et entre la $p\text{CO}_2@10^\circ\text{C}$ et le $\% \text{O}_2$ ont des statistiques similaires (**Figure 44**) ce qui montre que les changements de température ont un rôle moindre dans la régulation du cycle saisonnier que d'autres facteurs tels que l'activité biologique.

Dans la Meuse et le Geer la $p\text{CO}_2$ est bien corrélée au $\% \text{CH}_4$ et au $\% \text{N}_2\text{O}$ (**Figure 45**). Ceci laisse supposer que des processus communs régulent l'intensité des processus produisant ces gaz. Il peut s'agir de la disponibilité en matière organique qui stimulerait les processus de dégradation de la matière organique, par respiration aérobie et par respiration anaérobie. Ceci peut laisser supposer que le N_2O est produit principalement par dénitrification. Il s'agit aussi de la température qui stimule l'ensemble des processus microbiens dont la respiration aérobie, la respiration anaérobie et la nitrification. La dilution lors des crues et l'augmentation du temps de résidence lors de l'étiage peuvent également influencer ces 3 processus, ces facteurs n'étant applicables qu'à la Meuse, le Geer ne subissant que de faibles variations saisonnières du débit.

Dans le ruisseau du Blanc Gravier et l'Ourthe, les GES ne sont pas fortement corrélés, laissant supposer un découplage des processus qui les contrôlent.

SUIVI LONGITUDINAL

A de rares exceptions près (e.g. Bouillon *et al.* (2009)), la majorité des études sur les GES dans des rivières se sont attachées à la description des variations saisonnières à une station fixe (Cole et Caraco (2001b), Sanders *et al.* (2007), Raymond *et al.* (1997), Bouillon *et al.* (2012)). Dans l'Ourthe, on observe une décroissance rapide de l'ensemble des GES de l'amont vers l'aval dans les ruisseaux en tête de bassin de versant, comme décrit pour d'autres rivières (Johnson *et al.* 2008 ; Garnier *et al.* 2009). Dans l'Ourthe moyenne et basse, les 3 GES ne montrent ni d'évolution parallèle ni de couplée. La concentration en N_2O montre une augmentation régulière qui suit également l'augmentation de conductivité et d'alcalinité totale, laissant supposer un enrichissement d'ions et de N_2O par des apports latéraux. On remarque également l'augmentation de conductivité, d'alcalinité totale et de N_2O au 30 km en amont de Chênée liée à l'apport par l'Amblève. Les variations spatiales de CH_4 et de la $p\text{CO}_2$ sont difficiles à expliquer sur base des données disponibles.

Le transect dans l'Ourthe permet d'avoir une idée de représentativité d'un point d'échantillonnage fixe pour un cours d'eau. Les valeurs de $p\text{CO}_2$, CH_4 et N_2O à la station fixe (Esneux) étaient jusque 6x, 3x et 2x plus faibles que la valeur maximale respective mesurée lors du transect de septembre. En mars, ces tendances étaient similaires.

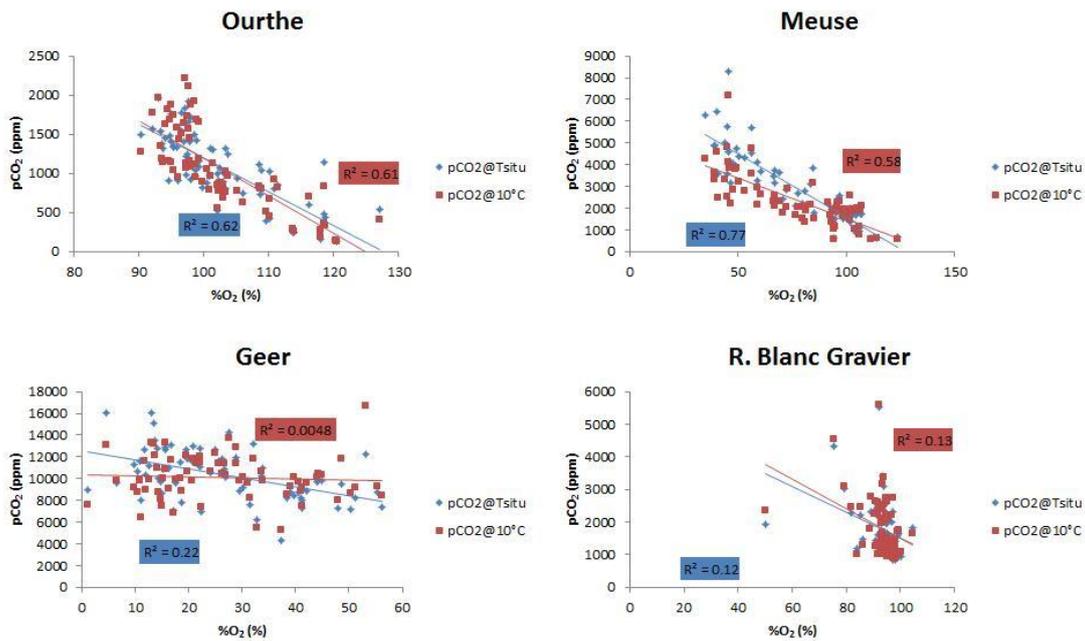


Figure 44 : relation entre la pCO₂@Tsitu (ppm), pCO₂@10°C (ppm) et le pourcentage de saturation en O₂ (%).

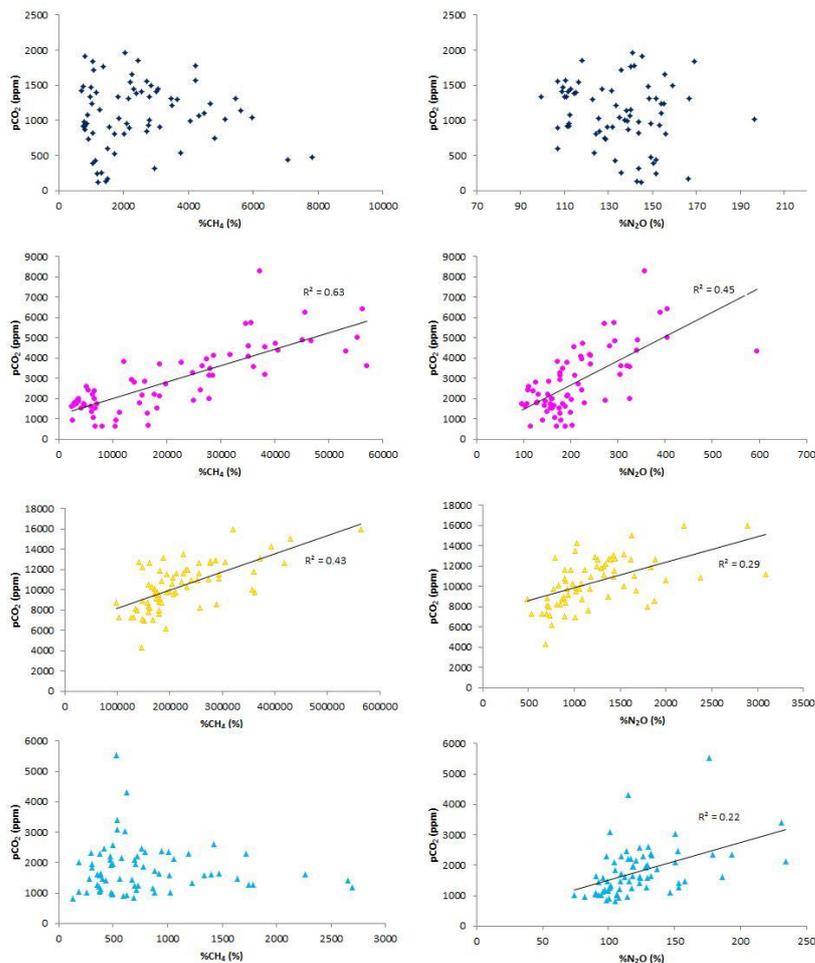


Figure 45 : relation entre la pCO₂ (ppm) et les saturations en CH₄ (%) et N₂O (%) pour : en bleu foncé l'Ourthe, en rose la Meuse, en jaune le Geer et en bleu clair le ruisseau du Blanc Gravier. Les 2 valeurs extrêmes de concentration en N₂O ont été retirées de l'analyse.

FLUX

Les 4 cours d'eau sont des sources de GES vers l'atmosphère (**Tableau 8**). En accord avec les concentrations en GES, les flux les plus intenses sont rencontrés dans le Geer. L'Ourthe a les flux de CO₂ et N₂O les plus modestes alors que le flux le plus faible de CH₄ est observé dans le Ruisseau du Blanc Gravier. Bien que les concentrations en CH₄, N₂O et la pCO₂ soient plus faibles dans le ruisseau du Blanc Gravier que dans l'Ourthe, le coefficient d'échange utilisé pour les calculs était plus élevé compte tenu de la taille du cours d'eau. Ainsi, on suppose que le coefficient d'échange est plus intense dans le ruisseau du Blanc Gravier car moins profond et plus pentu présentant donc des vitesses de courants plus intenses.

Tableau 8 : flux (±ET) des 3 gaz à effet de serre pour l'Ourthe, la Meuse, le Geer et le ruisseau du Blanc Gravier calculés du 28/06/11 au 25/06/12.

	FCO ₂ (mmol/m ² /d)		FCH ₄ (mmol/m ² /d)		FN ₂ O (mmol/m ² /d)	
Ourthe	67	± 37	0.11	± 0.07	0.007	± 0.004
Meuse	224	± 132	1.06	± 0.89	0.022	± 0.017
Geer	1662	± 398	22.46	± 8.98	0.550	± 0.693
Ruisseau du Blanc Gravier	275	± 134	0.08	± 0.06	0.013	± 0.012

Dans le **Tableau 9**, nous avons compilé des flux, pour les 3 GES, entre le sol et l'atmosphère pour différents types de sols. Dans la mesure du possible, des flux mesurés expérimentalement en Belgique ont été utilisés. Dans certains cas, le recours à des données dérivées par modélisation ou des moyennes de mesure expérimentales pour l'Europe ont dû être utilisées. Les différents types de sols sont tous des puits de CO₂ et CH₄, et des sources de N₂O vers l'atmosphère.

Tableau 9 : Flux sol-atmosphère du CO₂, CH₄ et N₂O dérivés de la littérature (Aubinet *et al.*, 2002, Aubinet *et al.*, 2009, Soussana *et al.*, 2007, Goossens *et al.*, 2001, Kesik *et al.*, 2005, Boeckx et Van Cleemput, 2001).

	FCO ₂ mmol m ⁻² d ⁻¹	FCH ₄ mmol m ⁻² d ⁻¹	FN ₂ O mmol m ⁻² d ⁻¹
Culture	-89	-0.03	0.018
Prairie	-55	-0.04	0.45
Forêt	-133	-0.1	0.003

Les flux de CO₂ par unité de surface dans les cours d'eau sont du même ordre de grandeur, ou un ordre de grandeur plus intense, que ceux des sols. Les flux de CH₄ sont du même ordre de grandeur ou jusqu'à 2 ordres de grandeur plus intenses que ceux des sols. Les flux de N₂O par unité de surface dans les cours d'eau sont du même ordre de grandeur ceux des sols.

Tableau 10 : synthèse de l'occupation du sol dans les différents sous bassins hydrographique tels que donnés par le modèle Pégase (Planification Et Gestion de l'Assainissement des Eaux) (communication personnelle Etienne Everbecq - Aquapôle - Université de Liège).

	Forêt (km ²)	Prairie (km ²)	Culture (km ²)	Eau (km ²)
Meuse	430.8	92.9	149.6	24.6733
Geer	1	14.4	191.7	0.4992
Ourthe	786.4	539.5	345.2	8.6803

Sur base des surfaces des différents types de sol du bassin versant et des plans d'eau (**Tableau 10**) nous avons intégré les flux des GES (**Tableau 11**).

Tableau 11 : flux intégré pour les différents types de sol et pour l'eau (mol j ⁻¹).					
	forêt	prairie	culture	Somme terrestre	eau
FCO₂ (mol j⁻¹)					
Ourthe	-1.0E+08	-3.0E+07	-3.1E+07	-1.7E+08	5.8E+05
Meuse	-5.8E+07	-5.1E+06	-1.3E+07	-7.6E+07	5.5E+06
Geer	-1.3E+05	-7.9E+05	-1.7E+07	-1.8E+07	8.3E+05
FCH₄ (mol j⁻¹)					
Ourthe	-7.7E+04	-2.2E+04	-1.5E+04	-1.1E+05	9.5E+02
Meuse	-4.2E+04	-3.8E+03	-6.6E+03	-5.2E+04	2.6E+04
Geer	-9.8E+01	-5.8E+02	-8.4E+03	-9.1E+03	1.1E+04
FN₂O (mol j⁻¹)					
Ourthe	2.0E+03	2.4E+05	6.0E+03	2.5E+05	6.1E+01
Meuse	1.1E+03	4.2E+04	2.6E+03	4.6E+04	5.4E+02
Geer	2.5E+00	6.5E+03	3.4E+03	9.8E+03	2.7E+02

Les flux intégrés de CO₂ dans les cours d'eau sont en général inférieurs aux flux intégrés dans les bassins versants. La source de CO₂ vers l'atmosphère est 14 fois inférieure au puits de CO₂ dans la Meuse, 22 fois inférieure dans le Geer et 284 fois inférieure dans l'Ourthe. Les émissions de N₂O vers l'atmosphère par les cours d'eau sont aussi modestes vis-à-vis des émissions de N₂O par les bassins versants. En effet, la source de N₂O vers l'atmosphère est 84 fois inférieure à la source de N₂O dans la Meuse, 36 fois inférieure dans le Geer et 4127 fois inférieure dans l'Ourthe. Dans l'Ourthe, l'émission de CH₄ par le cours d'eau est 119 fois inférieure au puits de CH₄ sur le bassin versant. Par contre, dans la Meuse la source de CH₄ par le cours d'eau représente la moitié du puits de CH₄ dans le bassin versant. Enfin, dans le Geer, l'émission de CH₄ par le cours d'eau est légèrement (1.2 fois) supérieure au puits de CH₄ dans le bassin versant. Il faut remarquer que nous avons seulement estimé les émissions diffusives de CH₄ par les cours d'eau, et nous n'avons pas mesuré les flux ébullitifs. Dans les systèmes aquatiques continentaux les flux ébullitifs de CH₄ sont en moyenne 5.6 supérieurs aux flux diffusifs (Bastvinken *et al.* 2011). On peut appliquer de manière grossière et en première approximation cette valeur aux flux de CH₄ dans les cours d'eau étudiés pour calculer les flux totaux (diffusifs + ébullitifs). Ceci ramènerait les émissions de CH₄ à 6.3 10³ mol j⁻¹ pour l'Ourthe, à 1.7 10⁵ mol j⁻¹ pour la Meuse, et à 7.4 10⁴ mol j⁻¹ pour le Geer. Dans l'Ourthe, l'émission de CH₄ par le cours d'eau resterait 18 inférieure au puits de CH₄ sur le bassin versant. Par contre la source de CH₄ par le cours d'eau serait 3.3 fois plus importante que le puits de CH₄ que dans le bassin versant pour la Meuse, et 8.1 fois plus importante pour le Geer.

5. Conclusions et perspectives

Lors de cette étude, 4 cours d'eau ont été suivis de février 2011 à juillet 2012. Ils ont été choisis pour leurs différences en termes de taille du bassin versant et du cours d'eau, allant d'un très petit pour le ruisseau du Blanc Gravier, à un assez grand à l'échelle de la Belgique et de l'Europe, celui de la Meuse. Les différences au niveau de leur degré d'anthropisation sont également importantes, le Geer étant soumis à de fortes pressions anthropiques dues à l'agriculture intensive sur la majorité de son bassin versant, et le ruisseau du Blanc Gravier pouvant être considéré comme peu anthropisé (bassin versant forestier). En effet, si on se réfère aux grilles de classification SEQ-EAU (Simonet, 2001), en termes de %O₂, le ruisseau du Blanc Gravier est classé comme « très bon », alors que le Geer est classé comme « médiocre ». Le Geer est un cours d'eau présentant des apports anthropiques très importants. Un enrichissement important en nutriments a dès lors été mesuré, ses concentrations en NO₃⁻, NO₂⁻, NH₄⁺, SRP et P_{tot} étant, la plupart de l'année, largement supérieures à celles rencontrées dans les 3 autres cours d'eau.

Les GES dans ces cours d'eau réagissent de façon différente en termes de variabilité saisonnière et de processus contrôlant leur formation. Le débit du Geer ne variant que très peu lors des périodes de crue et d'étiage, il n'influence que très peu les dynamiques des GES. Le ruisseau du Blanc Gravier étant sous couvert forestier n'est pas le site d'une production phytoplanctonique significative à l'inverse de la Meuse et de l'Ourthe, où les variations de débit sont en plus importantes.

Nous avons donc essayé de comprendre la dynamique saisonnière des différents GES en effectuant des corrélations avec des facteurs explicatifs tels que le débit, la température et le pourcentage de saturation en O₂. Celles-ci ont permis de constater que dans l'ensemble des cours d'eau considérés le cycle hydrique ainsi que l'activité biologique sont responsables des variations saisonnières des GES. La production primaire et la dégradation de la matière organique, dans les sols et dans le lit des cours d'eau, sont les 2 processus dominants dans la régulation de la pCO₂. La concentration en CH₄ est soumise à l'influence de la température, les bactéries méthanogènes étant stimulées par l'augmentation de celle-ci. Il n'a pas été possible de conclure sur les processus dominant la formation de N₂O dans les cours d'eau de cette étude. En effet, les données disponibles ne sont pas suffisantes pour déterminer l'importance relative dans la nitrification et/ou de la dénitrification menant à la formation de N₂O.

Les 4 cours d'eau représentent des sources de CO₂, de CH₄ et de N₂O vers l'atmosphère. Cependant, le Geer se distingue des autres par l'importance de ses flux vers l'atmosphère, et surtout des flux de CH₄ qui lui sont associés. De plus, le phénomène d'ébullition du CH₄ n'est pas pris en compte dans le calcul du flux de CH₄ présentés dans ce travail. La valeur de ce flux est donc sous-estimée, la valeur corrigée pouvant être plus de 5 fois supérieure à la valeur présentée.

Bien que les flux de GES soient importants par unité de surface comparés à ceux du bassin versant, ce n'est plus le cas une fois intégrés étant donné le faible indice de limnité : 3.7% pour la Meuse, 0.5% pour l'Ourthe, et 0.2% pour le Geer. Ainsi, les sources de CO₂ et de N₂O par les plans d'eau intégrées sont modestes vis-à-vis des flux de ces gaz sur le bassin versant pour les 3 cours d'eau.

Le CH₄ montre des différences moins grandes entre ces flux, les rendant non négligeables. Le flux de CH₄ de l'eau vers l'atmosphère dans le Geer est même supérieur (1.2 fois) à celui de l'atmosphère vers les sols.

Après la réalisation de ce travail, une série d'informations semblent manquer pour comprendre au mieux les différents processus régulant la dynamique des GES dans les cours d'eau en Wallonie et en Belgique. En effet, il serait intéressant de pouvoir mieux décrire la variabilité spatiale en investiguant de nouveaux sites présentant des caractéristiques tant physico-chimiques que hydromorphologiques différentes des celles des sites de cette étude. Le choix de sites peut s'inspirer de la typologie des états des lieux des masses d'eau établis par la Direction Générale Agriculture, Ressources Naturelles et Environnement.

En plus d'une extension de l'échelle spatiale, on peut explorer d'autres échelles temporelles. Par exemple la variabilité inter-annuelle des flux de GES, de même que la description des variations à l'échelle diurne. En Meuse, nous avons observé une forte variation inter-annuelle en chlorophyll-a. Des variations diurnes de CO₂ et d'O₂ selon le cycle de lumière et de photosynthèse sont attendues, de même que des variations de N₂O (Laursen et Seitzinger, 2004).

Des mesures de processus seraient nécessaires pour mieux estimer les flux de GES ou les processus les contrôlant. Ainsi, des mesures de nitrification ou de dénitrification permettraient d'élucider l'origine du N₂O dans les cours d'eau. De même, des mesures de flux ébullitifs de CH₄ permettraient de mieux quantifier le flux total de CH₄.

Références

- ABRIL, G. & N. IVERSEN 2002. Methane dynamics in a shallow non-tidal estuary (Randers Fjord, Denmark). *Marine Ecology Progress Series*, 230, 171-181.
- ARAR, E.J. & G.B. COLLINS 1997. In vitro determination of chlorophyll a and Pheophytin a in marine and freshwater phytoplankton by fluorescence. Methods for the Determination of Chemical Substances in Marine and Estuarine Environmental Matrices. 445. U.S. Environ.Prot. Agency. Cincinnati, Ohio 1-22. 98 pages
- AUBINET, M., B. HEINESCH & B. LONGDOZ 2002. Estimation of the carbon sequestration by a heterogeneous forest: Night flux corrections, heterogeneity of the site and inter-annual variability. *Global Change Biology*, 8, 1053-1071.
- AUBINET, M., C. MOUREAUX, B. BODSON, D. DUFRANNE, B. HEINESCH, M. SULEAU, F. VANCUTSEM & A. VILRET 2009. Carbon sequestration by a crop over a 4-year sugar beet/winter wheat/seed potato/winter wheat rotation cycle. *Agricultural and Forest Meteorology*, 149, 407-418.
- AUFDENKAMPE, A. K., E. MAYORGA, P. A. RAYMOND, J. M. MELACK, S. C. DONEY, S. R. ALIN, R. E. AALTO & K. YOO 2011. Riverine coupling of biogeochemical cycles between land, oceans, and atmosphere. *Frontiers in Ecology and the Environment*, 9, 53-60.
- BAIRD, COLIN 1999. Environmental chemistry. W.H. Freeman and company. New York. Second edition.
- BASTVIKEN, D., J. COLE, M. PACE & L. TRANVIK 2004. Methane emissions from lakes: Dependence of lake characteristics, two regional assessments, and a global estimate. *Global Biogeochemical Cycles*, 18, 1-12.
- BASTVIKEN, D., L. J. TRANVIK, J. A. DOWNING, P. M. CRILL & A. ENRICH-PRAST 2011. Freshwater Methane Emissions Offset the Continental Carbon Sink. *Science*, 331, 50-50.
- BATTIN, T. J., L. A. KAPLAN, S. FINDLAY, C. S. HOPKINSON, E. MARTI, A. I. PACKMAN, J. D. NEWBOLD & F. SABATER 2009. Biophysical controls on organic carbon fluxes in fluvial networks. *Nature Geoscience*, 1, 95-100.
- BEAULIEU, J. J., W. D. SHUSTER & J. A. REBHOLZ 2010. Nitrous Oxide Emissions from a Large, Impounded River: The Ohio River. *Environmental Science & Technology*, 44, 7527-7533.
- BOECKX, P. & O. VAN CLEEMPUT 2001. Estimates of N₂O and CH₄ fluxes from agricultural lands in various regions in Europe. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 60, 35-47.
- BOLIN, B. 1981. Carbon cycle modelling (SCOPE 16). New York 390 pages.
- BORGES, A. V. & G. ABRIL 2011. Carbon dioxide and methane dynamics in estuaries. Treatise on Estuarine and Coastal Science. Volume 5: Biogeochemistry. Academic Press. Waltham. Academic Press. 119-161.
- BOUILLON, S., G. ABRIL, A. V. BORGES, F. DEHAIRS, G. GOVERS, H. J. HUGHES, R. MERCKX, F. J. R. MEYSMAN, J. NYUNJA, C. OSBURN & J. J. MIDDELBURG 2009. Distribution, origin and cycling of carbon in the Tana River (Kenya): a dry season basin-scale survey from headwaters to the delta. *Biogeosciences*, 6, 2475-2493.
- BOUILLON, S., A. YAMBÉLÉ, R. G. M. SPENCER, D. P. GILLIKIN, P. J. HERNES, J. SIX, R. MERCKX & A. V. BORGES 2012. Organic matter sources, fluxes and greenhouse gas exchange in the Oubangui River (Congo River basin). *Biogeosciences Discuss.* 9. Copernicus Publications. 63-108.
- BURGERMEISTER, JANE 2007. Missing carbon mystery : Case solved? *Nature Reports Climate Change*, 36-37.
- BUTMAN, D. & P. A. RAYMOND 2011. Significant efflux of carbon dioxide from streams and rivers in the United States. *Nature Geoscience*, 4, 839-842.
- CARINI, S., N. BANO, G. LECLEIR & S. B. JOYE 2005. Aerobic methane oxidation and methanotroph community composition during seasonal stratification in Mono Lake, California (USA). *Environmental Microbiology*, 7, 1127-1138.

- CARRITT, D. E. & CARPENTER J.H. 1966. Comparison and evaluation of currently employed modifications of the Winkler method for determining dissolved oxygen in seawater, a NASCO report. *Journal of Marine Research*, 24, 286–319.
- COLE, J. J. & N. F. CARACO 2001. Carbon in catchments : connecting terrestrial carbon losses with aquatic metabolism. *Marine and Freshwater Research*, 52, 101-110.
- COLE, J. J., Y. T. PRAIRIE, N. F. CARACO, W. H. MCDOWELL, L. J. TRANVIK, R. G. STRIEGL, C. M. DUARTE, P. KORTELAJINEN, J. A. DOWNING, J. J. MIDDELBURG & J. MELACK 2007. Plumbing the global carbon cycle : Integrating inland waters into the terrestrial carbon budget. *Ecosystems*, 10, 171-184.
- DE ANGELIS, M. A. & M. I. SCRANTON 1993. Fate of methane in the Hudson River and estuary. *Global Biogeochemical Cycles*, 7, 509-523.
- DE BIE, M. J. M., J. J. MIDDELBURG, M. STARINK & H. J. LAANBROEK 2002. Factors controlling nitrous oxide at the microbial community and estuarine scale. *Marine Ecology-Progress Series*, 240, 1-9.
- DE WILDE, H. P. J. & W. HELDER 1997. Nitrous oxide in the Somali Basin: The role of upwelling. *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 44, 1319-1340.
- DEAN, W. E. & E. GORHAM 1998. Magnitude and significance of carbon burial in lakes, reservoirs, and peatlands. *Geology*, 26, 535-538.
- DENMAN, K.L., G. BRASSEUR, A. CHIDTHAISONG, P. CIAIS, P.M. COX, R.E. DICKINSON, D. HAUGLUSTAINE, C. HEINZE, E. HOLLAND, D. JACOB, U. LOHMANN, S RAMACHANDRAN, P.L. DA SILVA DIAS, S.C. WOFYSY & X. ZHANG. 2007. Couplings between changes in the climate system and biogeochemistry. *Climate Change 2007: The Physical Science Basis*. Chap.7.
- DESCY, J-P. 1992. Eutrophication in the River Meuse. Eutrophication: research and application to water supply. 3. Freshwater Biological Association. Ambleside, UK132-142
- DESCY, J. P., H. W. HIGGINS, D. J. MACKEY, J. P. HURLEY & T. M. FROST 2000. Pigment ratios and phytoplankton assessment in northern Wisconsin lakes. *Journal of Phycology*, 36, 274-286.
- DESCY, J. P. & C. MOUVET 1984. Impact of the Tihange nuclear power plant on the periphyton and the phytoplankton of the Meuse River (Belgium). *Hydrobiologia*, 119, 119-128.
- DESCY, J. P. & L. M. PIGNEUR 2011. La Meuse transparente, un signe d'amélioration? *Le Pêcheur Belge*, 122 (n°5 - Juin 2011), 18-20.
- DETHIER, M., C. DOPAGNE & J. CUPPEN 2008. Qualité biologique des ruisseaux du domaine universitaire du Sart Tilman (Liège, Belgique) – Hétéroptères et Coléoptères aquatiques. *Entomologie faunistique - Faunistic Entomology*, 61, 59-73.
- DGARNE (Direction générale opérationnelle de l'Agriculture des Ressources naturelles et de l'Environnement) 2011. District hydrographique international de la Meuse. Projet de plan de gestion en Wallonie. Etat des lieux. 178
- DONG, L.F., D.B. NEDWELL, I. COLBECK & J. FINCH 2004. Nitrous oxide emission from some English and Welsh rivers and estuaries. *Water, Air and soil pollution*, 4, 127-134.
- DRE (Direction générale des Ressources naturelles et de l'Environnement) 2005a. État des lieux des sous-bassins hydrographiques. Tome I : État des lieux. Sous-bassin de l'Ourthe. Description générale des caractéristiques du sous-bassin. 53
- DRE (Direction générale des Ressources naturelles et de l'Environnement) 2005b. État des lieux des sous-bassins hydrographiques. Tome I : État des lieux. Sous-bassin de l'Ourthe. Eaux de surface : Identification des masses d'eau de surface, Identification des pressions anthropiques. 81
- DRE (Direction générale des Ressources naturelles et de l'Environnement) 2005c. État des lieux des sous-bassins hydrographiques. Tome I : État des lieux. Sous-bassin de l'Ourthe. Incidences et évaluation du risque de non atteinte du bon état. 82
- DRE (Direction générale des Ressources naturelles et de l'Environnement) 2005d. État des lieux des sous-bassins hydrographiques. Tome I : État des lieux. Sous-bassin Meuse aval. Description générale des caractéristiques du sous-bassin. 62
- DRE (Direction générale des Ressources naturelles et de l'Environnement) 2005e. État des lieux des sous-bassins hydrographiques. Tome I : État des lieux. Sous-bassin Meuse aval. Eaux de

- surface : Identification des masses d'eau de surface, Identification des pressions anthropiques. 88
- DRE (Direction générale des Ressources naturelles et de l'Environnement) 2005f. État des lieux des sous-bassins hydrographiques. Tome I : État des lieux. Sous-bassin Meuse aval. Incidences et évaluation du risque de non atteinte du bon état. 82
- DURISCH-KAISER, E., M. SCHMID, F. PEETERS, R. KIPFER, C. DINKEL, T. DIEM, C. J. SCHUBERT & B. WEHRLI 2011. What prevents outgassing of methane to the atmosphere in Lake Tanganyika? *Journal of Geophysical Research-Biogeosciences*, 116, 16.
- FIRESTONE, M.K. & E.A. DAVIDSON 1989. Microbiological basis of NO and N₂O production and consumption in soil Exchange of Trace Gases between Terrestrial Ecosystems and the Atmosphere. Wiley. New York. M. O. Andreae & D. S. Schimel. 7-21.
- FRIEDLINGSTEIN, P., R. A. HOUGHTON, G. MARLAND, J. HACKLER, T. A. BODEN, T. J. CONWAY, J. G. CANADELL, M. R. RAUPACH, P. CIAIS & C. LE QUERE 2010. Update on CO₂ emissions. *Nature Geoscience*, 3, 811-812.
- GARNIER, J., G. BILLEN, G. VILAIN, A. MARTINEZ, M. SILVESTRE, E. MOUNIER & F. TOCHE 2009. Nitrous oxide (N₂O) in the Seine river and basin: Observations and budgets. *Agriculture Ecosystems & Environment*, 133, 223-233.
- GARNIER, J., A. CÉBRON, G. TALLEC, G. BILLEN, M. SEBILO & 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.
- GARNIER, J., G. VILAIN, S. JEHANNO, M. SILVESTRE, G. BILLEN, D. POIRIER, A. MARTINEZ, C. DECUQ, P. CELLIER & G. ABRIL (Submitted to *Agriculture, Ecosystems & Environment*). Methane emissions from land use, livestock farming, and the river network of the Seine basin (France).
- GOOSSENS, A., A. D. VISSCHER, P. BOECKX & O. V. CLEEMPUT 2001. Two-year field study on the emission of N₂O from coarse and middle-textured Belgian soils with different land use. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 60, 23-34.
- GOREAU, T.J., W. A. KAPLAN, S.C. WOFSY, M.B. MCELROY, F.W. VALOIS & S.W. WATSON 1980. Production of NO₂⁻ and N₂O by nitrifying bacteria at reduced concentrations of oxygen. *Appl. Environ Microbiol*, 40, 526-532.
- GUÉRIN, FRÉDÉRIC & GWENAËL ABRIL 2007. Significance of pelagic aerobic methane oxidation in the methane and carbon budget of a tropical reservoir. *J. Geophys. Res.*, 112, G03006.
- HOUWELING, S., F. DENTENER & J. LELIEVELD 2000. Simulation of preindustrial atmospheric methane to constrain the global source strength of natural wetlands. *Journal of Geophysical Research D: Atmospheres*, 105, 17243-17255.
- IPCC. 2001. The carbon cycle and atmospheric carbon dioxide. IPCC: Climate change 2001. 187-237
- IPCC. 2007. Summary for Policymakers. *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor and H.L. Miller (eds.)] Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- IVERSEN, N., R. S. OREMLAND & M. J. KLUG 1987. BIG SODA LAKE (NEVADA) .3. PELAGIC METHANOGENESIS AND ANAEROBIC METHANE OXIDATION. *Limnology and Oceanography*, 32, 804-814.
- JOHNSON, M. S., J. LEHMANN, S. J. RIHA, A. V. KRUSCHE, J. E. RICHEY, J. P. H. B. OMETTO & E. G. COUTO 2008. CO₂ efflux from Amazonian headwater streams represents a significant fate for deep soil respiration. *Geophysical Research Letters*, 35.
- JONES, R. I. & J. GREY 2011. Biogenic methane in freshwater food webs. *Freshwater Biology*, 56, 213-229.
- KESIK, M., P. AMBUS, R. BARITZ, N. BRÜGGEMANN, K. BUTTERBACH-BAHL, M. DAMM, J. DUYZER, L. HORVÁTH, R. KIESE, B. KITZLER, A. LEIP, C. LI, M. PIHLATIE, K. PILEGAARD, G. SEUFERT, D. SIMPSON, U. SKIBA, G. SMIATEK, T. VESALA & S. ZECHMEISTER-BOLTENSTERN 2005. Inventories of N₂O and NO emissions from European forest soils. *Biogeosciences*, 2, 353-375.

- KING, G. M. 1994. Associations of methanotrophs with the roots and rhizomes of aquatic vegetation. *Applied and Environmental Microbiology*, 60, 3220-3227.
- KONÉ, Y. J. M., G. ABRIL, B. DELILLE & A. V. BORGES 2010. Seasonal variability of methane in the rivers and lagoons of Ivory Coast (West Africa). *Biogeochemistry*, 100, 21-37.
- LARUELLE, G. G., H. H. DÜRR, C. P. SLOMP & A. V. BORGES 2010. Evaluation of sinks and sources of CO₂ in the global coastal ocean using a spatially-explicit typology of estuaries and continental shelves. *Geophysical Research Letters*, 37.
- LAURSEN, A. E. & S. P. SEITZINGER 2004. Diurnal patterns of denitrification, oxygen consumption and nitrous oxide production in rivers measured at the whole-reach scale. *Freshwater Biology*, 49, 1448-1458.
- LE TREUT, H., R. SOMERVILLE, U. CUBASCH, Y. DING, C. MAURITZEN, A. MOKSSIT, T. PETERSON & M. PRATHER. 2007. Historical Overview of Climate Change. *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor and H.L. Miller (eds.)]*.
- MCCONNAUGHEY, T. A., J. W. LABAUGH, D. O. ROSENBERRY, R. G. STRIEGL, M. M. REDDY, P. F. SCHUSTER & V. CARTER 1994. Carbon budget for a groundwater-fed lake: Calcification supports summer photosynthesis. *Limnology and Oceanography*, 39, 1319-1332.
- MCMAHON, P. B. & K. F. DENNEHY 1999. N₂O emissions from a nitrogen-enriched river. *Environmental Science & Technology*, 33, 21-25.
- MICHA, J. C. & M. C. BORLEE 1989. Recent historical changes on the Belgian Meuse.
- MICHAELIS, W., R. SEIFERT, K. NAUHAUS, T. TREUDE, V. THIEL, M. BLUMENBERG, K. KNITTEL, A. GIESEKE, K. PETERKNECHT, T. PAPE, A. BOETIUS, R. AMANN, B. B. JORGENSEN, F. WIDDEL, J. PECKMANN, N. V. PIMENOV & M. B. GULIN 2002. Microbial reefs in the Black Sea fueled by anaerobic oxidation of methane. *Science*, 297, 1013-1015.
- MILLERO, FRANK J., TAYLOR B. GRAHAM, FEN HUANG, HÉCTOR BUSTOS-SERRANO & DENIS PIERROT 2006. Dissociation constants of carbonic acid in seawater as a function of salinity and temperature. *Marine Chemistry*, 100, 80-94.
- MÜHLHERR, I. H. & K. M. HISCOCK 1998. Nitrous oxide production and consumption in British limestone aquifers. *Journal of Hydrology*, 211, 126-139.
- NEDWELL, D. B. & L. F. DONG 2002. Nitrous oxide formation in the Colne estuary in England: the central role of nitrite - Authors' reply. *Applied and Environmental Microbiology*, 68, 5202-5204.
- O'CONNOR, D. J. & W. E. DOBBINS 1958. Mechanism of reaeration in natural streams. *Trans. Am. Soc. Civ. Eng.*, 123, 641-684.
- PANDOLFINI, E., I. THYS, B. LEPORCQ & J. P. DESCY 2000. Grazing experiments with two freshwater zooplankters: Fate of chlorophyll and carotenoid pigments. *Journal of Plankton Research*, 22, 305-319.
- PASCHE, N., M. SCHMID, F. VAZQUEZ, C. J. SCHUBERT, A. WUEST, J. D. KESSLER, M. A. PACK, W. S. REEBURGH & H. BURGMANN 2011. Methane sources and sinks in Lake Kivu. *Journal of Geophysical Research-Biogeosciences*, 116, 16.
- POURRIOT, R. & M. MEYBECK 1995. *Limnologie générale*. Paris. Masson. 956 p.
- RAYMOND, P. A., N. F. CARACO & J. J. COLE 1997. Carbon dioxide concentration and atmospheric flux in the Hudson River. *Estuaries*, 20, 381-390.
- RAYMOND, P. A. & J. J. COLE 2001. *Gas exchange in rivers and estuaries: Choosing a gas transfer velocity*. *Estuaries and Coasts*, 24, 312-317.
- REEBURGH, W. S., S. C. WHALEN & M. J. ALPERIN 1993. The role of methylotrophy in the global methane budget. Microbial growth on C₁ Compounds. Andover, UK, 1-14.
- RENETTE, E. 2000. Sart Tilman ruisseau pollué Blanc Gravier: lavé plus blanc que ça... c'est mort. *Le Soir*, 17.
- RODIER, J., C. BAZIN, J-P. BROUTIN, P. CHAMBON, H. CHAMPSAUR & L. RODI 2005. L'analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer. Paris. 8e édition. 1381.

- SANDERS, I. A., C. M. HEPPELL, J. A. COTTON, G. WHARTON, A. G. HILDREW, E. J. FLOWERS & M. TRIMMER 2007. Emission of methane from chalk streams has potential implications for agricultural practices. *Freshwater Biology*, 52, 1176-1186.
- SCHLESINGER, W. H. & J. M. MELACK 1981. Transport of organic carbon in the world's rivers. *Tellus*, 33, 172-187.
- SEITZINGER, S.P., KROEZE CAROLIEN & STYLES RENÉE V. 2000. Global distribution of N₂O emissions from aquatic systems: natural emissions and anthropogenic effects. *Chemosphere-Global Change Science* 2, 267-279.
- SIEGENTHALER, U. & J. L. SARMIENTO 1993. ATMOSPHERIC CARBON-DIOXIDE AND THE OCEAN. *Nature*, 365, 119-125.
- SIGEE, D. C. 2005. Freshwater Microbiology: biodiversity and dynamic of microorganisms in the aquatic environment. John Wiley & sons, Ltd. England
- SIMONET, F 2001. Le nouveau système d'évaluation de la qualité de l'eau des rivières : le SEQ-EAU. *Revue de l'agence de l'eau*, 81, 7-9.
- SOUSSANA, J. F., V. ALLARD, K. PILEGAARD, P. AMBUS, C. AMMAN, C. CAMPBELL, E. CESCHIA, J. CLIFTON-BROWN, S. CZOBEL, R. DOMINGUES, C. FLECHARD, J. FUHRER, A. HENSEN, L. HORVATH, M. JONES, G. KASPER, C. MARTIN, Z. NAGY, A. NEFTEL, A. RASCHI, S. BARONTI, R. M. REES, U. SKIBA, P. STEFANI, G. MANCA, M. SUTTON, Z. TUBA & R. VALENTINI 2007. Full accounting of the greenhouse gas (CO₂, N₂O, CH₄) budget of nine European grassland sites. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 121, 121-134.
- SPGE 2005. Rapport accompagnant le projet de plan d'assainissement par sous-bassin hydrographique. Sous-bassin de la Meuse aval.
- STUMM, W & JJ MORGAN 1995. Aquatic chemistry: Chemical equilibria and rates in natural waters (3rd edition). JOHN WILEY & SONS. NEW YORK, NY 10158 (USA)
- TEODORU, C. R., P. A. DEL GIORGIO, Y. T. PRAIRIE & M. CAMIRE 2009. Patterns in pCO₂ in boreal streams and rivers of northern Quebec, Canada. *Global Biogeochemical Cycles*, 23.
- TRANVIK, L. J., J. A. DOWNING, J. B. COTNER, S. A. LOISELLE, R. G. STRIEGL, T. J. BALLATORE, P. DILLON, K. FINLAY, K. FORTINO, L. B. KNOLL, P. L. KORTELAJINEN, T. KUTSER, S. LARSEN, I. LAURION, D. M. LEECH, S. L. MCCALLISTER, D. M. MCKNIGHT, J. M. MELACK, E. OVERHOLT, J. A. PORTER, Y. PRAIRIE, W. H. RENWICK, F. ROLAND, B. S. SHERMAN, D. W. SCHINDLER, S. SOBEK, A. TREMBLAY, M. J. VANNI, A. M. VERSCHOOR, E. VON WACHENFELDT & G. A. WEYHENMEYER 2009. Lakes and reservoirs as regulators of carbon cycling and climate. *Limnology and Oceanography*, 54, 2298-2314.
- VANLOON, GARY W. & STEPHEN J. DUFFY 2011. Environmental chemistry, a global perspective. Oxford university press. New York. third edition. 545
- VIROUX, L. 2000. *Dynamique du mézozooplancton en milieu fluvial* Facultés universitaires Notre Dame de la Paix.
- WANNINKHOF, R. 1992. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean. *Journal of Geophysical Research*, 97, 7373-7382.
- WATSON, R.T., H. RODHE, H. OESCHGER & U. SIEGENTHALER. 1990. Greenhouse Gases and Aerosols. *Climate Change: The IPCC Scientific Assessment*. 1-41
- WEISS, RAY F. 1981. DETERMINATIONS OF CARBON DIOXIDE AND METHANE BY DUAL CATALYST FLAME IONIZATION CHROMATOGRAPHY AND NITROUS OXIDE BY ELECTRON CAPTURE CHROMATOGRAPHY. *Journal of Chromatographic Science*, 19, 611-616.
- WELL, R., H. FLESSA, F. JARADAT, S. TOYODA & N. YOSHIDA 2005. Measurement of isotopomer signatures of N₂O in groundwater. *J. Geophys. Res.*, 110, G02006.
- WEYMANN, D., R. WELL, H. FLESSA, C. VON DER HEIDE, M. DEURER, K. MEYER, C. KONRAD & W. WALTHER 2008. Groundwater N₂O emission factors of nitrate-contaminated aquifers as derived from denitrification progress and N₂O accumulation. *Biogeosciences*, 5, 1215-1226.
- WEYMANN, D., R. WELL, C. VON DER HEIDE, J. BÖTTCHER, H. FLESSA & W. H. M. DUIJNISVELD 2009. Recovery of groundwater N₂O at the soil surface and its contribution to total N₂O emissions. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 85, 299-312.

- WONG, G. T. F. 2012. Removal of nitrite interference in the Winkler determination of dissolved oxygen in seawater. *Marine Chemistry*, 130-131, 28-32.
- WRIGHT, S. W. 1991. Improved HPLC method for the analysis of chlorophylls and carotenoids from marine phytoplankton. *Marine Ecology Progress Series*, 77, 183-196.

Sites WEB :

- Figure 14 : Portail de la région wallonne, directive cadre eau :

http://environnement.wallonie.be/directive_eau/pg/tm.asp

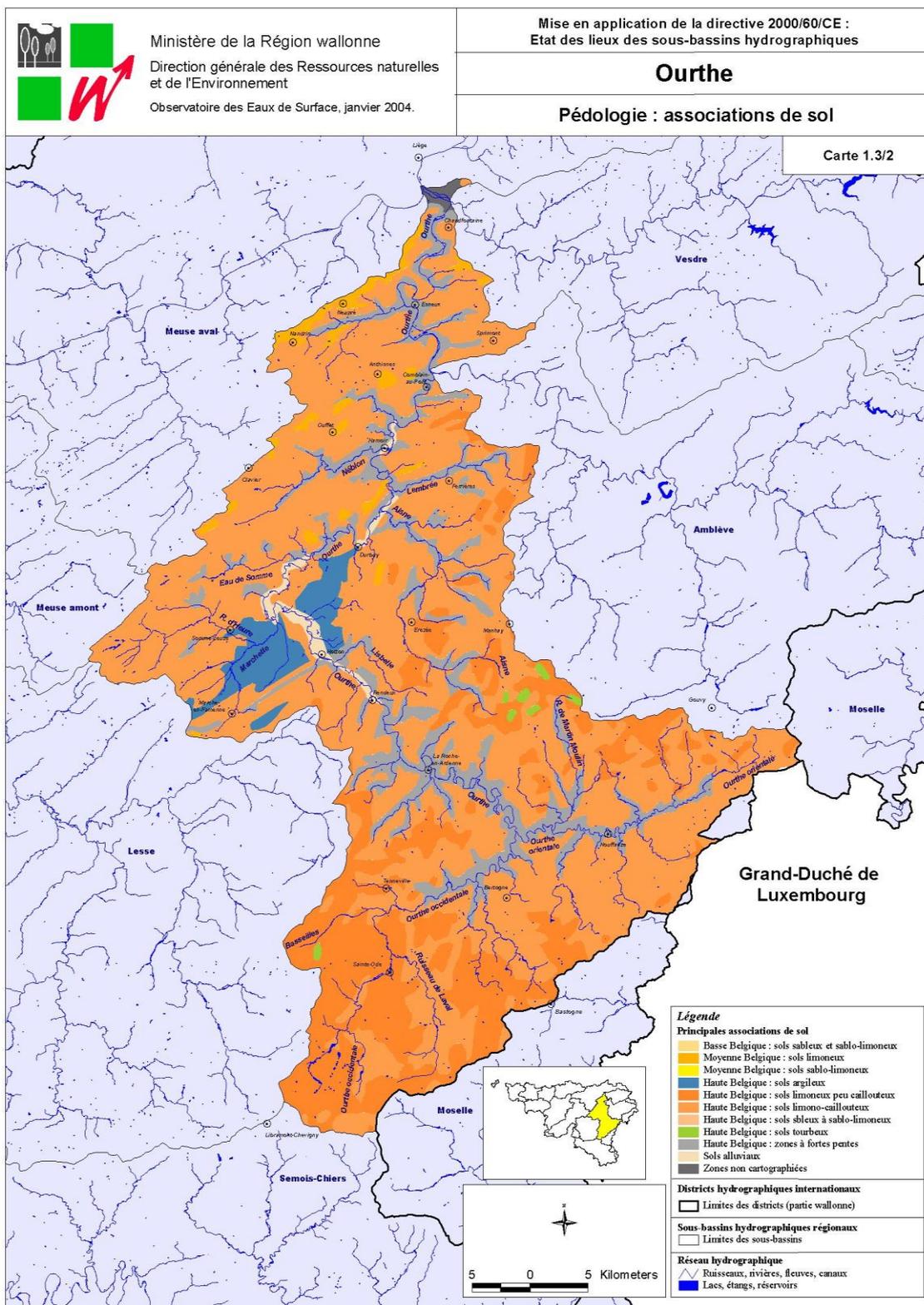
Annexes

Annexe I

Coordonnées des différents points de prélèvement (suivi de la variabilité spatiale sur l'Ourthe)

# ID	Nom	Rivière	Latitude (°N)	Longitude (°E)	Adresse
1	WARI – Gouvy	Ourthe orientale	50.178709°	5.953331°	A Gouvy, prendre la Rue du Wago, puis la Rue de la Grotte : croisement avec l'Ourthe au milieu des pâtures
2	WARI – Brisy vers Cetturu	Ourthe orientale	50.147990°	5.845767°	Depuis Brisy (Cherain) centre, prendre une route au sud en direction de Cèturu/Tavigny. Croisement avec l'Ourthe au milieu de la forêt.
3	WARI – Houffalize	Ourthe orientale	50.136808°	5.722067°	Adresse : Houffalize, Rue Grande Mormont
4	WARI – Laneuville	Ourthe occidentale	49.936132°	5.482305°	Adresse : Laneuville (Sainte-Marie-Chevigny), Rue Remeaux
5	WARI – Prelle	Ourthe occidentale	50.077055°	5.526325°	Adresse : Prelle (Tenneville), rue Prelle
6	WARI – Ortho – Bertogne	Ourthe occidentale	50.106825°	5.646323°	Sous la N834, entre Ortho et Bertogne. Adresse : Ortho, Ferme au Pont
7	WARI – Nadrin	Ourthe moyenne	50.160464°	5.657660°	A Nadrin, aller tout au bout de la Rue du Tier
8	WARI – La Roche-en-Ardenne	Ourthe moyenne	50.180886°	5.575737°	Adresse : La Roche en Ardenne, Rue du Pont
9	WARI – Rendeux	Ourthe moyenne	50.237957°	5.508239°	Adresse : Rendeux, Rue Sous le Tonan
10	WARI – Hotton	Ourthe moyenne	50.267876°	5.446586°	Adresse : Hotton, Centre-ville
11	WARI – Noisieux	Ourthe moyenne	50.303251°	5.383300°	Adresse : Noisieux, Rue de l'Ourthe (N929)
12	WARI – Durbuy	Ourthe moyenne	50.351362°	5.493625°	Adresse : Durbuy, Centre-ville
13	WARI – Hamoir	Ourthe moyenne	50.423132°	5.534192°	Adresse : Hamoir, Rue du Moulin (au bout)
14	WARI – Comblain-au-Pont	Ourthe inférieure	50.476136°	5.578100°	Adresse : Comblain-au-Pont, Centre-ville
15	WARI – Esneux	Ourthe inférieure	50.531648°	5.567899°	Adresse : Esneux, Quai de la Régence
16	WARI – Chênée	Ourthe inférieure	50.614699°	5.602191°	Adresse : Chênée, Quai de l'Ourthe (attention à la confluence avec la Vesdre)

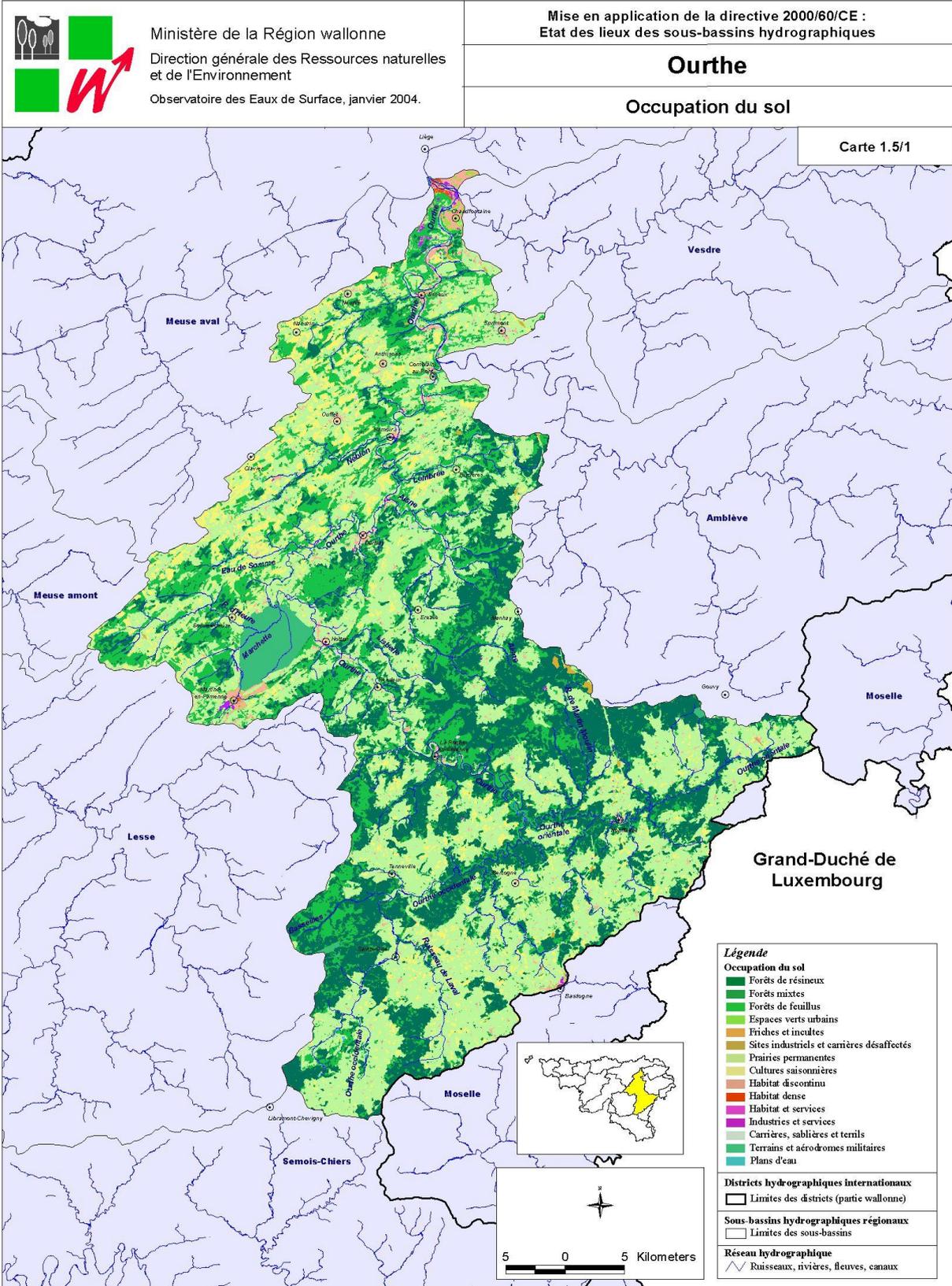
Annexe II :



5 0 5 Kilomètres

Carte de répartition des différentes associations de sols dans le sous bassin hydrographique de l'Ourthe

Annexe III



Carte de l'occupation du sol dans le sous bassin hydrographique de l'Ourthe.

Etat des masses d'eaux naturelles du sous bassin hydrographique de l'Ourthe (OU) et de la Meuse aval (MV).

Masses d'eau	RNABE	Linéaire (Km)
OU33R	Risque	27,84
OU03R	Non Risque	21,77
OU06R	Non Risque	28,10
OU07R	Non Risque	59,92
OU10R	Non Risque	42,46
OU11R	Non Risque	19,81
OU17R	Non Risque	37,31
OU22R	Non Risque	45,06
OU23R	Non Risque	16,98
OU24R	Non Risque	48,54
OU26R	Non Risque	11,03
OU28R	Non Risque	10,06
OU29R	Non Risque	23,42
OU01R	Doute	20,51
OU02R	Doute	18,09
OU04R	Doute	10,36
OU05R	Doute	35,09
OU08R	Doute	12,22
OU09R	Doute	17,79
OU12R	Doute	24,45
OU13R	Doute	16,63
OU14R	Doute	6,18
OU15R	Doute	6,05
OU16R	Doute	6,81
OU18R	Doute	13,48
OU19R	Doute	7,22
OU20R	Doute	7,09
OU25R	Doute	10,74
OU27R	Doute	8,24
OU30R	Doute	8,44
OU31R	Doute	22,76

Masses d'eau	RNABE	Linéaire (Km)
MV03R	Risque	98,78
MV06R	Risque	27,12
MV15R	Risque	10,85
MV16R	Risque	59,08
MV17R	Risque	5,67
MV26R	Risque	20,49
MV02R	Doute	6,24
MV05R	Doute	10,50
MV07R	Doute	72,81
MV08R	Doute	11,99
MV09R	Doute	12,11
MV12R	Doute	20,13
MV14R	Doute	14,01
MV19R	Doute	11,17
MV20R	Doute	10,64
MV21R	Doute	17,73
MV25R	Doute	23,03
MV27R	Doute	7,86
MV28R	Doute	20,10
MV29R	Doute	9,62
MV30R	Doute	9,75
MV32R	Doute	2,48
MV33R	Doute	2,69
MV34R	Doute	2,43

Annexe VII

Détails des protocoles de dosages des nutriments

Dosage des SRP :

Deux courbes étalons sont tout d'abord réalisées pour des cuvettes de lecture de 5 et de 1cm. Les gammes de concentration sont de 0 à 500 $\mu\text{gPO}_4\text{L}^{-1}$ pour la cuvette de 5 cm et de 0 à 2500 $\mu\text{gPO}_4\text{L}^{-1}$ pour les cuvettes de 1cm.

Une solution de coloration a été préalablement préparée (MIX). Celle-ci se compose de :

- 50% H_2SO_4 (5N)
- 30% acide ascorbique (17.6g/L)
- 15% $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (40g/L)
- 5% $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (2.7430g/L)

Le dosage des échantillons se fait sur 10ml d'eau filtrée ou de standard auxquels 1.6ml de solution MIX sont ajoutés. Trente minutes minimum après cet ajout la lecture de l'absorbance par spectrophotométrie peut avoir lieu à une longueur d'onde de 880nm. La première lecture se fait dans une cuvette de 5cm, suivie d'une lecture dans une cuvette de 1cm si la valeur dépasse la valeur maximum de la courbe étalon.

Dosage du phosphore total :

Des échantillons d'eau brute congelée sont utilisés pour ce dosage. Les dilutions effectuées pour la courbe étalon sont les mêmes que celles du dosage des SRP. Dix millilitres d'eau brute sont placés dans des tubes résistants à la température auxquels on ajoute 1 ml de réactif de Plön. Pour obtenir celui-ci, dissoudre 25 g de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 15 g de H_3BO_3 et 7 g de NaOH dans 500 mL d' H_2O distillée.

Placer les tubes 2heures dans l'étuve et laisser refroidir. Ajouter 1.75ml de réactif de coloration (idem dosage SRP) et effectuer la lecture au spectrophotomètre à 880nm.

Dosage de l'ammonium :

Deux courbes étalons réalisées pour les cuvettes de lecture de 5 et de 1cm. Les gammes de concentration sont de 0 à 0.6 mgNH_4/L pour la cuvette de 5 cm et de 0 à 3.0 mgNH_4/L pour les cuvettes de 1cm.

Deux solutions de coloration sont nécessaires pour ce dosage. Elles sont composées des mélanges suivants :

- R1 (salicylate) :
13g de $\text{C}_7\text{H}_5\text{NaO}_3$ (salicylate de sodium) + 13g de $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (citrate trissodique) + 0.1g de $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot \text{H}_2\text{O}$ (nitroprussiate de Na) + 100ml d'eau milliQ.
- R2 (dichloroisocyanurate de sodium) :
3.2g de NaOH + 100ml d'eau milliQ + 0.1g de $\text{C}_3\text{Cl}_2\text{N}_3\text{NaO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (dichloroisocyanurate de sodium).

Le dosage s'effectue sur 10ml d'eau filtrée ou de standard auxquels sont ajoutés 0.8ml de solution R1 et 0.8ml de solution R2. Après 20-25 minutes l'absorbance est mesurée à 655nm. Pour les échantillons du Geer, la mesure se fait directement dans une cuvette de 1cm (2ml d'échantillon + 320µl R1 + 320µl R2). Pour les autres stations, une mesure dans une cuvette de 1 cm peut être nécessaire si la valeur dans la cuvette de 5cm ne se trouve pas dans l'intervalle de la droite de calibration.

Dosage des nitrites :

Deux courbes étalons sont réalisées. La première, pour une lecture dans des cuvettes de 5 cm est effectuée à partir d'une solution mère de 0.5mgNO₂/l. La gamme de calibration comprend des concentrations de 0 à 500mgNO₂/l. La deuxième, pour une lecture dans des cuvettes de 1 cm, est effectuée à partir d'une solution mère de 2.5mgNO₂/l et comprend des concentrations de 0 à 2.5mgNO₂/l.

Pour doser la quantité de nitrites, 10ml d'échantillon ou de solution standard sont colorés par l'ajout de 750µl de réactif de coloration (R3). Pour les mesures de la droite étalon des cuvettes de 1 cm, 2ml de solution standard et 150µl de R3 sont placés directement dans les cuvettes de 1 cm.

➤ R3 :

450ml d'eau milliQ + 50ml d'acide phosphorique 85% + 5g de sulfanilamide + 0.5g de dichlorure de N-(naphtyl-1) diamino-1,2 éthane.

Dix minutes d'attente à l'obscurité sont nécessaires pour le développement de la coloration. Les échantillons peuvent ensuite être mesurés par le spectrophotomètre une longueur d'onde de 540nm.

Comme pour les autres dosages, les valeurs d'absorbance des échantillons dépassant la valeur maximum de la droite de calibration doivent être lues dans une cuvette de 1cm.

Dosage des nitrates :

Deux méthodes ont été utilisées pour le dosage des nitrates. La première, utilisant le cadmium pour réduire les nitrates en nitrites permettant leur dosage par colorimétrie dans des cellules de 1cm. La seconde, utilisant le chlorure de vanadium pour l'étape de réduction suivie d'une lecture dans des microplaques.

Méthode 1 :

Les dilutions pour la courbe étalon sont tout d'abord préparées à partir d'une solution mère de 1000mgNO₃/l. La droite étalon comprend des concentrations de 0 à 40mgNO₃/l et est lue dans des cuvettes de 1 cm.

Le dosage des nitrates commence par une réduction de ceux-ci en nitrites. Pour cela, on introduit successivement, dans un tube à bouchon vissé, 4.5 ml d'eau milliQ, 1ml de tampon de chlorure d'ammonium (NH₄Cl, 0.7M, pH=8.5), environ 2g de cadmium spongieux et 0.5 ml d'échantillon ou des solutions de standard.

Les tubes sont vissés correctement et placés sur une table agitante pendant 120 minutes. Après ce temps, les nitrates sont totalement réduits en nitrites et peuvent ainsi être dosés suivant le même protocole (cf. dosage des nitrites).

Méthode 2 :

Les dilutions pour la courbe étalon sont les mêmes que dans la méthode 1.

Les concentrations des échantillons étant trop élevées, une dilution de 10 fois est réalisée et 100µL de cette dilution ou des standards également dilués sont ensuite placés dans les différents puits de la microplaque. Le réactif de réduction/coloration (100µL) est ensuite ajouté. Celui-ci consiste au mélange de VCl_3 (chlorure de vanadium), de NED (dichlorure de N-(naphtyl-1) diamino-1,2 éthane) et de sulfanilamide dans les proportions suivantes 8 : 1 : 1. La plaque est ensuite centrifugée à 2000tours/sec. pendant 5 minutes afin d'éliminer les bulles présentes dans le fond des cuvettes. Une première lecture est effectuée 25 minutes après la coloration et une deuxième 1 heure après la coloration par un lecteur de micro-plaques Multiscan ascent thermo scientific au laboratoire de Monsieur Thomé.