



HAL
open science

**ÉMISSION DE GAZ A EFFET DE SERRE (CO₂,
CH₄) PAR UNE RETENUE DE BARRAGE
HYDROÉLECTRIQUE EN ZONE TROPICALE
(PETIT-SAUT, GUYANE
FRANÇAISE) :EXPÉRIMENTATION ET
MODÉLISATION**

Frédéric Guérin

► **To cite this version:**

Frédéric Guérin. ÉMISSION DE GAZ A EFFET DE SERRE (CO₂, CH₄) PAR UNE RETENUE DE BARRAGE HYDROÉLECTRIQUE EN ZONE TROPICALE (PETIT-SAUT, GUYANE FRANÇAISE) :EXPÉRIMENTATION ET MODÉLISATION. Océan, Atmosphère. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2006. Français. NNT : . tel-00079947

HAL Id: tel-00079947

<https://theses.hal.science/tel-00079947>

Submitted on 14 Jun 2006

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Présentée à

L'UNIVERSITÉ PAUL SABATIER (TOULOUSE III)

ÉCOLE DOCTORALE : SCIENCE DE L'UNIVERS, DE L'ENVIRONNEMENT ET DE L'ESPACE

Par **M. Frédéric Guérin**

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : BIOGÉOCHIMIE DES EAUX CONTINENTALES

Titre :

**ÉMISSION DE GAZ A EFFET DE SERRE (CO₂, CH₄) PAR
UNE RETENUE DE BARRAGE HYDROÉLECTRIQUE EN
ZONE TROPICALE (PETIT-SAUT, GUYANE FRANÇAISE) :
EXPÉRIMENTATION ET MODÉLISATION**

Soutenue le 13 février 2006

Après avis de :

M. Jérôme Chappellaz, Directeur de Recherche CNRS, Université Joseph Fourier (Grenoble)

M. Gérard Fonty, Directeur de Recherche CNRS, Université Blaise Pascal (Clermont Ferrand) Rapporteurs

Devant la Commission d'examen composée de :

M. Gwenaél Abril, Chargé de Recherche CNRS, Université Bordeaux 1 Co-Directeur de thèse

M. Jérôme Chappellaz, Directeur de Recherche CNRS, Université Joseph Fourier (Grenoble) Rapporteur

M. Robert Delmas, Professeur, Université Paul Sabatier (Toulouse III) Co-Directeur de thèse

M. Bernard Dupré, Directeur de Recherche CNRS, Université Paul Sabatier (Toulouse III) Président

M. Gérard Fonty, Directeur de Recherche CNRS, Université Blaise Pascal (Clermont Ferrand) Rapporteur

M. Alain Grégoire, Docteur, EDF Invité

M. Pierre Regnier, Assistant Professor, Université de Utrecht Examineur

Mlle Sandrine Richard, Docteur, Laboratoire HYDRECO Invitée

-

THÈSE

Présentée à

L'UNIVERSITÉ PAUL SABATIER (TOULOUSE III)

ÉCOLE DOCTORALE : SCIENCE DE L'UNIVERS, DE L'ENVIRONNEMENT ET DE L'ESPACE

Par **M. Frédéric Guérin**

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : BIOGÉOCHIMIE DES EAUX CONTINENTALES

Titre :

**ÉMISSION DE GAZ A EFFET DE SERRE (CO₂, CH₄) PAR
UNE RETENUE DE BARRAGE HYDROÉLECTRIQUE EN
ZONE TROPICALE (PETIT-SAUT, GUYANE FRANÇAISE) :
EXPÉRIMENTATION ET MODÉLISATION**

Soutenue le 13 février 2006

Après avis de :

M. Jérôme Chappellaz, Directeur de Recherche CNRS, Université Joseph Fourier (Grenoble)

M. Gérard Fonty, Directeur de Recherche CNRS, Université Blaise Pascal (Clermont Ferrand) Rapporteurs

Devant la Commission d'examen composée de :

M. Gwenaél Abril, Chargé de Recherche CNRS, Université Bordeaux 1 Co-Directeur de thèse

M. Jérôme Chappellaz, Directeur de Recherche CNRS, Université Joseph Fourier (Grenoble) Rapporteur

M. Robert Delmas, Professeur, Université Paul Sabatier (Toulouse III) Co-Directeur de thèse

M. Bernard Dupré, Directeur de Recherche CNRS, Université Paul Sabatier (Toulouse III) Président

M. Gérard Fonty, Directeur de Recherche CNRS, Université Blaise Pascal (Clermont Ferrand) Rapporteur

M. Alain Grégoire, Docteur, EDF Invité

M. Pierre Regnier, Assistant Professor, Université de Utrecht Examineur

Mlle Sandrine Richard, Docteur, Laboratoire HYDRECO Invitée

-

REMERCIEMENTS

C'est très sincèrement que je remercie l'ensemble de l'équipe avec qui j'ai travaillé pendant 3 ans et qui ont tous contribué à ce travail avec leur compétence respective.

Cette thèse s'est déroulée sous la direction de Robert Delmas et Gwenaël Abril, que je remercie tout d'abord pour m'avoir accepté en thèse et d'avoir fait en sorte que les moyens mis en oeuvre soient sans limite aucune. Je les remercie surtout pour leur clairvoyance, leur efficacité, leur enthousiasme et leurs encouragements continus pendant ces 3 années. J'espère que nous auront l'occasion de travailler à nouveau ensemble.

Trois personnes m'ont initié à la modélisation : Marie-Paule Bonnet, Patrick Marsaleix et Claire Delon et je les remercie pour leur très grande disponibilité. Je tiens à remercier Marie pour son aide précieuse lors du couplage de SYMPHONIE avec la biogéochimie et P. Marsaleix pour sa connaissance sans faille de chaque ligne de code de SYMPHONIE qui ont toujours permis de se débrouiller de chaque nouveau problème ou bug en un temps record.

Je remercie également l'ensemble du personnel du laboratoire HYDRECO en Guyane pour l'accueil réservé pour chacune des campagnes de mesures. Le carbet cuisine et mon hamac, les sorties sur le fleuve et sur le lac avec entre autres, Roland maître piroguier..., les nuits en forêt lors des campagnes de plusieurs jours resteront certainement très longtemps dans un petit coin de ma mémoire. Une mention très spéciale revient à l'équipe de chimie, dirigée par Sandrine Richard, pour le libre accès au chromatographe et aux paillasses, à la cafetière... et tout ça au grand désespoir de Cécile qui ne reconnaissait plus son labo. Sandrine, je te remercie d'avoir partagé tes connaissances sur ce barrage mais aussi les impressionnantes bases de données de concentrations, de débits, de données météo nécessaires à la modélisation et qui arrivaient suite à chaque demande sur la boîte mail (Encore des données...). Merci aussi pour l'organisation des campagnes de 2003 (mai et décembre) et de m'avoir convié sur les barrages brésiliens. Et Benoît Burban, toujours prêt à donner un coup de main sur le terrain et à la paillasse et même à m'accompagner une nuit entière sur le lac.

Merci à D. Serça, Mr Eddy ... Correlation, et les québécois Alain Tremblay (qui n'a pas hésité à m'accompagner une nuit complète sous la pluie au beau milieu du lac de Petit-Saut

pour poser la cloche), Louis Varvalvy (après l'effort, le réconfort...) et Jean-Louis Frechette (un jour, je passerai voir ton système Hi-Fi). Sans vous tous, le coefficient d'échange à Petit-Saut ne serait pas tant documenté et surtout, il n'aurait pas été déterminé dans des conditions aussi sympathiques.

Merci à Patrick Seyler qui a suivi et s'est intéressé à mon travail pendant 3 ans au sein du comité de thèse, qui m'a fait découvrir le Brésil, l'Amazone et le fonctionnement des Varzeas et sans qui la campagne de mesure sur les barrages brésiliens n'aurait pas été possible.

Henri Etcheber, le carbone basque, merci pour tout et pour ta "zenitude" des derniers jours.

Maintenant que j'ai remercié toutes les personnes avec qui j'ai travaillé, il reste encore à remercier Alain Grégoire d'Électricité De France pour avoir grandement contribué au financement de ces travaux sur Petit-Saut et pour la confiance et l'intérêt qu'il a porté à mon travail.

Je tiens également à remercier J. Chappellaz, G. Fonty et P. Regnier qui ont accepté de faire partie du Jury et pour les discussions constructives qui s'en sont suivies. Je remercie également Bernard Dupré d'avoir accepté de présider ce jury et pour l'intérêt qu'il porte à cette thématique de recherche.

Je garderais longtemps les souvenirs des repas au RU, des pauses café-clopes, les pots du labo, les apéros et des folles soirées avec les thésards bordelais et leur compagne ou compagnon : S. Audry qui est une des rares personnes avec qui je peux partager presque toute ma discothèque, T. Ourbak le citoyen du monde, A. Gervais "sac à vin", G. Chaillou "Oh un caribou!", V. "Silver Pubis" Hanquiez, C. Bonnel "le mignon du Limouzin", M. Gaudin et ses sponsors : Orangina, Haribo et les galettes bretonnes, F. Desmaze, M.V. Le sorcier Commarieu, J. Deborde t'as ta Board, V. Marieu et son régime spécial squach-binouze-piano, B. Castelle aka "Petite Raie sur le Coté", E. Jullien, E. Ducassou "le piaf pas vulgaris"...

Herr professor Anschutz, un électron vous tourne autour... Le CO₂ liégeois (A.V. Borges et la Delille Family) est explosif!

Merci aussi à tous les collègues qui ont rendu les campagnes de terrain très agréables : Gwenaël Barrou et Christelle Lagane, Patricia Moreira-Turcq, J.M. Martinez, L. Maurice-Bourgoin et les équipages brésiliens pour les campagnes sur l'Amazone et la varzea de Curuai, Yannick Dominique, Bogdan Muresan-Paslaru et Daniel Cossa pour les longs séjours et les bouffes collectives du carbet cuisine à Petit-Saut...

Merci à ma collègue de bureau à Toulouse Véronique Pont qui a su tolérer les multiples passages des "modélisateurs instructeurs" pendant de longues demi-journées dans le bureau.

Les amis de Nantes (les "biologistes" et les dentistes), de Bordeaux (la Glé Family, Fred & Pam, Marco & Élisabeth) et les dissidents Bordelais à Liège (Laurette, Alex & Janne), sans vous ça aurait été moins drôle.

Je tiens à remercier tout particulièrement Patrick, qui m'a accueilli à Toulouse pour chaque séjour modélisation tout au long de ces trois ans. Et presque tous ces séjours étaient ponctués par des soirées foot chez Alain mais ça vous n'avez toujours pas réussi à me faire aimer.

Et merci aussi à la famille Dufour.

Mes parents m'ont toujours encouragé à continuer mes études et s'y sont toujours intéressés. Merci pour ça mais surtout pour tout le reste. Et merci à ma petite famille, qui commence à s'aggrandir d'ailleurs (n'est ce pas Maxence!).

Et Flo à qui je dois beaucoup... MERCI

Table des matières

INTRODUCTION	7
1 Les échanges de carbone entre les systèmes aquatiques et l’atmosphère	9
1.1 L’effet de serre et le cycle du carbone	9
1.1.1 La composition chimique de l’atmosphère et l’effet de serre	9
1.1.2 Le dioxyde de carbone atmosphérique (CO ₂)	11
1.1.3 Le méthane atmosphérique (CH ₄)	15
1.1.4 Modification des échanges par la mise en eau d’un barrage	17
1.2 La production de CO ₂ et de CH ₄	19
1.2.1 La dégradation de la matière organique	19
1.2.2 La méthanogénèse	21
1.3 Transformation dans la colonne d’eau et mécanismes d’émissions	23
1.3.1 Recyclages du CO ₂ et du CH ₄ dans le milieu aquatique	23
1.3.1.1 Recyclage biologique et physico-chimique du CO ₂ dans la colonne d’eau	23
1.3.1.2 L’oxydation du CH ₄	24
1.3.2 Mécanismes de transport	27
1.4 Conclusions	30
2 Description de l’étude et présentation de la retenue de Petit-Saut (Guyane Française)	31
2.1 Objectifs	31
2.2 Démarche scientifique	32
2.3 Expériences de laboratoire et de terrain	33
2.4 Calendrier des campagnes effectuées	33
2.5 Le modèle	33
2.6 La retenue de Petit-Saut	35
2.6.1 Le réservoir	35
2.6.2 Climatologie du bassin versant	37
2.6.3 Géologie, pédologie du bassin	37
2.6.4 Les sources de matière organique du réservoir	37
2.6.5 Le CH ₄ et le CO ₂ dans le barrage de Petit-Saut	39

2.7	Conclusions et but de l'étude	41
3	Bilan de carbone du barrage de Petit-Saut	42
3.1	Objectifs	43
3.2	Article 1 : Long Term Greenhouse Gas Emissions from the Hydroelectric Reservoir of Petit Saut (French Guiana) and Potential Impacts	44
3.3	Article 2 : Carbon dioxide and methane emissions and the carbon budget of a 10-years old tropical reservoir (Petit-Saut, French Guiana)	64
3.4	Conclusions	92
4	Les processus liés aux émissions de CO₂ et CH₄ à Petit-Saut	93
4.1	Objectifs	93
4.2	La production de CO ₂ et CH ₄ par des sols inondés	94
4.2.1	Introduction	95
4.2.2	Matériel et méthodes	96
4.2.2.1	Prélèvement du matériel pour les analyses et les incubations	96
4.2.2.2	Techniques analytiques	96
4.2.2.3	Protocole d'incubations	97
4.2.3	Résultats	98
4.2.3.1	Sédiments de la zone littorale	98
4.2.3.2	Évolution de la production pendant un an	102
4.2.3.3	Comparaison des productions de gaz par les sols et par les végétaux	104
4.2.4	Discussion	106
4.2.4.1	Les processus de dégradation de la matière organique et de production de CO ₂ et de CH ₄ par les sols et les végétaux immergés	106
4.2.4.2	Extrapolation à l'échelle du barrage	110
4.2.5	Conclusions	116
4.3	Article 3 : Quantification of aerobic methane oxidation at a tropical reservoir : a kinetics approach	117
4.4	Article 4 : Gas transfer velocities of CO ₂ and CH ₄ at a tropical reservoir and its river downstream	136
4.5	Conclusions	156
5	Modélisation des émissions de CO₂ et de CH₄ à Petit-Saut	157
5.1	Objectifs	157
5.2	Description du modèle	158
5.2.1	Modèle hydrodynamique SYMPHONIE	158
5.2.1.1	Équations primitives	158
5.2.1.2	Équation de conservation de la température	159

5.2.1.3	Schéma de turbulence	160
5.2.1.4	Discrétisation temporelle du modèle	161
5.2.1.5	Les conditions aux limites	162
5.2.1.6	La grille	164
5.2.2	Modèle biogéochimique	167
5.2.2.1	Transport des composés biogéochimiques	167
5.2.2.2	Les flux benthiques	168
5.2.2.3	L'oxydation du CH ₄	169
5.2.2.4	Photosynthèse et respiration	169
5.2.2.5	Flux à l'interface air-eau	171
5.2.2.6	Les conditions aux limites aux frontières latérales	172
5.2.3	Les conditions initiales	172
5.2.3.1	Initialisation du modèle hydrodynamique	172
5.2.3.2	Initialisation du modèle biogéochimique	174
5.3	Résultats et discussion	175
5.3.1	Calage du modèle	175
5.3.1.1	Modèle hydrodynamique	175
5.3.1.2	Modèle biogéochimique	175
5.3.2	Discussion	176
5.3.2.1	Stratification thermique	176
5.3.2.2	Stratification biogéochimique	178
5.3.3	Perspectives	183
5.4	Conclusions	186
6	CONCLUSION GÉNÉRALE	187
	BIBLIOGRAPHIE	191
	ANNEXE A : In-Situ measurements of dissolved gases (CO₂ and CH₄) in a wide range of concentrations in a tropical reservoir using an equilibrator (Article 5)	212
	ANNEXE B Sources and transfers of particulate organic matter in a tropical reservoir (Petit Saut, French Guiana) : a multi-tracers analysis using $\delta^{13}\text{C}$, C/N ratio and Pigments (Article 6)	219

INTRODUCTION

En à peine plus d'un siècle, les concentrations en gaz à effet de serre tel que le dioxyde de carbone (CO_2) et le méthane (CH_4) ont augmenté de manière exponentielle dans l'atmosphère. Ce phénomène est à mettre en relation avec les activités humaines. Ses besoins en énergie ont conduit l'homme à brûler de grandes quantités de carbone fossile. De plus, l'exploitation des espaces forestiers et la pratique d'une agriculture intensive ont également altérés les écosystèmes continentaux, et cotiers... modifiant ainsi les échanges de matière et d'éléments entre les différents réservoirs terrestres.

La construction d'un barrage et son exploitation correspondent à un changement de la répartition des biômes au sein de l'écosystème continental, transformant un écosystème fluvial et terrestre en un écosystème aquatique lacustre. Au cours de la dernière décennie, les retenues de barrages ont été identifiées comme des sources significatives de CO_2 et de CH_4 pour l'atmosphère (Rudd et al., 1993 ; Rosa and Schaeffer, 1994 ; Duchemin et al., 1995 ; Galy-Lacaux et al., 1997, 1999 ; Delmas et al., 2001 ; Rosa et al., 2003 ; Soumis et al., 2004 ; Tremblay et al., 2004). Les émissions de CO_2 et de CH_4 résultant de la dégradation de la matière organique (MO) immergée lors de la mise en eau d'un barrage se sont également avérées significatives en milieu tropical (Rosa and Schaeffer, 1994 ; Galy-Lacaux et al., 1997, 1999 ; Delmas et al., 2001). À l'échelle globale, Saint-Louis et al. (2000) ont estimé que les barrages représenteraient 12% des émissions totales de CH_4 . Basé sur un nombre limité de mesures, cette estimation des émissions de carbone vers l'atmosphère doit donc être mieux comptabilisée.

Les émissions de gaz biogéniques par les lacs, les rivières et les estuaires dépendent de nombreux processus hydrodynamiques, météorologiques, biologiques, microbiologiques et biogéochimiques qu'il est possible de mettre en relation les uns avec les autres grâce à une modélisation couplée hydrodynamique-biogéochimie afin de mieux appréhender leur variabilité temporelle et de les prédire.

Cette étude, financée par la convention CQHS 0318 entre l'Université Paul Sabatier et EDF-CIH et par le CNRS (programmes ECCO et PNCA), a pour but d'analyser les processus biogéochimiques conduisant à l'émission de gaz à effet de serre (CH_4 , CO_2) par les retenues de barrages hydroélectriques en zone tropicale afin de développer un modèle prédictif. Le site d'étude retenu est la retenue hydroélectrique de Petit-Saut (Guyane Française) qui est probablement le barrage le plus documenté à ce jour en terme de concentrations de CO_2 et de CH_4 . La pluridisciplinarité liée à cet objectif a nécessité les compétences de différents

laboratoires et équipes :

- le Laboratoire d’Aérodologie (LA) de l’Université Paul Sabatier de Toulouse (UPS) qui a réalisé les mesures d’émissions et de concentrations de CO₂ et de CH₄ par le barrage de Petit-Saut pendant les 3 premières années ayant suivies la mise en eau (Équipe Chimie Atmosphérique) et qui dispose d’un pôle de compétences en modélisation hydrodynamique (Pôle d’Océanographie Côtière).
- l’Unité Mixte de Recherche EPOC (Environnements et Paléoenvironnements OCéaniques) de l’Université Bordeaux I et sa connaissance du cycle du carbone en milieu aquatique et ses échange atmosphériques associés.
- le Laboratoire des Mécanismes de Transferts en Géologie (LMTG) de l’UPS qui a participé au couplage hydrodynamique-biogéochimie.
- et le Laboratoire Hydreco (Kourou) responsable de l’acquisition mensuelle de données depuis la mise en eau du barrage de Petit-Saut (1994) sans lesquelles la calibration et la validation du modèle n’aurait pas été possible.

Ce manuscrit s’articule autour de 4 chapitres :

- Le **chapitre 1** est une synthèse bibliographique permettant de poser les définitions élémentaires liées (1) à la production de gaz biogénique (méthane et dioxyde de carbone) lors de la dégradation de la matière organique,(2) aux cycles de ces gaz dans le milieu aquatique et (3) aux émissions atmosphériques.
- Le **chapitre 2** est une description de l’étude, incluant la présentation (1) de la démarche scientifique, (2) du déroulement de la thèse et (3) de la zone d’étude.
- Le **chapitre 3** propose un bilan de carbone et d’émissions de gaz à effet de serre par le barrage de Petit-Saut depuis sa mise en eau.
- Dans le **chapitre 4**, les processus biogéochimiques conduisant aux émissions de gaz à effet de serre par le barrage sont analysés.
- Le **chapitre 5** décrit le modèle développé au cours de cette thèse à partir du modèle hydrodynamique SYMPHONIE 2002 et en s’appuyant sur les résultats du chapitre 3 pour la biogéochimie. Les résultats du modèle sont comparés au bilan de carbone de la retenue défini au chapitre 2.

Chapitre 1

Les échanges de carbone entre les systèmes aquatiques et l'atmosphère

Le climat de la planète dépend de la dynamique et de la composition des cinq composantes majeures du système Terre : l'atmosphère, l'hydrosphère, la cryosphère, les surfaces continentales, la biosphère, et des diverses interactions entre ces composantes et de la grande variété des processus physique, chimique et biologique à l'intérieur et entre chacune de ces composantes. Ces interactions sont influencées par de nombreux paramètres extérieurs à la planète dont le plus important est le rayonnement solaire.

Dans ce chapitre nous allons succinctement traiter de la composition chimique de l'atmosphère, de son impact sur le climat *via* l'effet de serre et de la perturbation anthropique du cycle du carbone et ses conséquences sur le bilan radiatif de la planète. Nous nous intéresserons, ensuite, plus en détail à la dynamique du dioxyde de carbone (CO_2) et du méthane (CH_4) dans les milieux aquatiques continentaux.

1.1 L'effet de serre et le cycle du carbone

1.1.1 La composition chimique de l'atmosphère et l'effet de serre

L'atmosphère est la plus instable et la plus rapidement changeante partie du système climatique. L'atmosphère terrestre est constituée par un mélange gazeux contenant également des particules liquides et solides en suspension. Elle est considérée comme un mélange de vapeur d'eau et d'air sec. Le tableau 1.1 résume la composition de l'air sec et donne les concentrations des constituants les plus représentatifs de l'atmosphère. Elle est principalement composé d'azote, d'oxygène et d'argon. Ces gaz ont des interactions limitées avec les radiations solaires (courtes longueur d'onde) et n'interagissent pas avec les émissions infra-rouge (IR) émises par l'enveloppe superficielle de la Terre. Les autres constituants, qui représentent moins de 0.1% des molécules atmosphériques, sont appelés "les constituants mineurs atmosphériques" et sont malgré tout très importants. Certains d'entre-eux comme le CO_2 , le CH_4 , le N_2O et l' O_3 absorbent et ré-émettent les radiations IR. Ces gaz,

appelés gaz à effet de serre jouent un rôle essentiel dans le bilan d'énergie de la planète.

Constituant	Formule	Fraction molaire
Azote	N ₂	78.1%
Oxygène	O ₂	20.9%
Argon	Ar	0.93%
Dioxyde de carbone	CO ₂	0.035%
Néon	Ne	0.0018%
Hélium	He	0.0005%
Méthane	CH ₄	0.00017%
Krypton	Kr	0.00011%
Hydrogène	H ₂	0.00005%
Oxyde nitreux	N ₂ O	0.000031%
Ozone	O ₃	0.000001 à 0.0000004%

TAB. 1.1 – Composition moyenne de l'air sec au niveau du sol d'après Crutzen et al. (1992)

De plus, l'atmosphère contient de la vapeur d'eau (H₂O) qui est un gaz à effet de serre naturel. Elle est présente en quantité très variable dans l'atmosphère de l'ordre de 2 à 2.10⁻⁴ ppmv. L'eau est présente dans l'atmosphère sous différentes phases : vapeur, de gouttes d'eau liquide et de cristaux de glace. Elle est essentiellement contenue dans la troposphère et son bilan est régulé par l'évaporation de l'eau des océans et des continents d'une part et les précipitations d'autre part. C'est le gaz à effet de serre le plus puissant. L'eau est également présente dans l'atmosphère sous d'autres phases : liquide (goutte d'eau composant les nuages) et solide (cristaux de glace). Pour les raisons évoquées plus haut et du fait que les transitions entre les différentes phases absorbent et dégagent beaucoup d'énergie, l'eau est un élément central du système climatique.

En plus des phases gazeuses, l'atmosphère contient des particules solides et liquides (aérosols) et des nuages qui interagissent avec les radiations solaires entrant dans l'atmosphère et les flux IR émis par les surfaces terrestres. L'eau est présente dans l'atmosphère sous ses trois phases : vapeur d'eau, liquide (goutte d'eau composant les nuages) et solide (cristaux de glace). Pour les raisons évoquées plus haut et du fait que les transitions entre les différentes phases absorbent et dégagent beaucoup d'énergie, l'eau est un élément central du système climatique.

Le climat est régi par le bilan thermique de la terre. La source d'énergie indispensable pour la planète est le flux solaire incident (courtes longueur d'ondes) dont l'absorption ou non par le système terre dépend en premier lieu des constituants de l'atmosphère qui absorbent et réfléchissent environ 50% du flux incident (H₂O, CO₂ et O₃, les aérosols et les nuages) (figure 1.1). L'autre moitié du flux incident est absorbé par la surface terrestre et est ré-émise vers l'atmosphère sous forme d'onde infra-rouge (IR, grandes longueurs d'onde). Les gaz à effet de serre absorbent les IR qu'ils ré-émettent vers la surface de la terre et vers l'espace. La vapeur d'eau atmosphérique, le CO₂, le CH₄, le N₂O et l'O₃

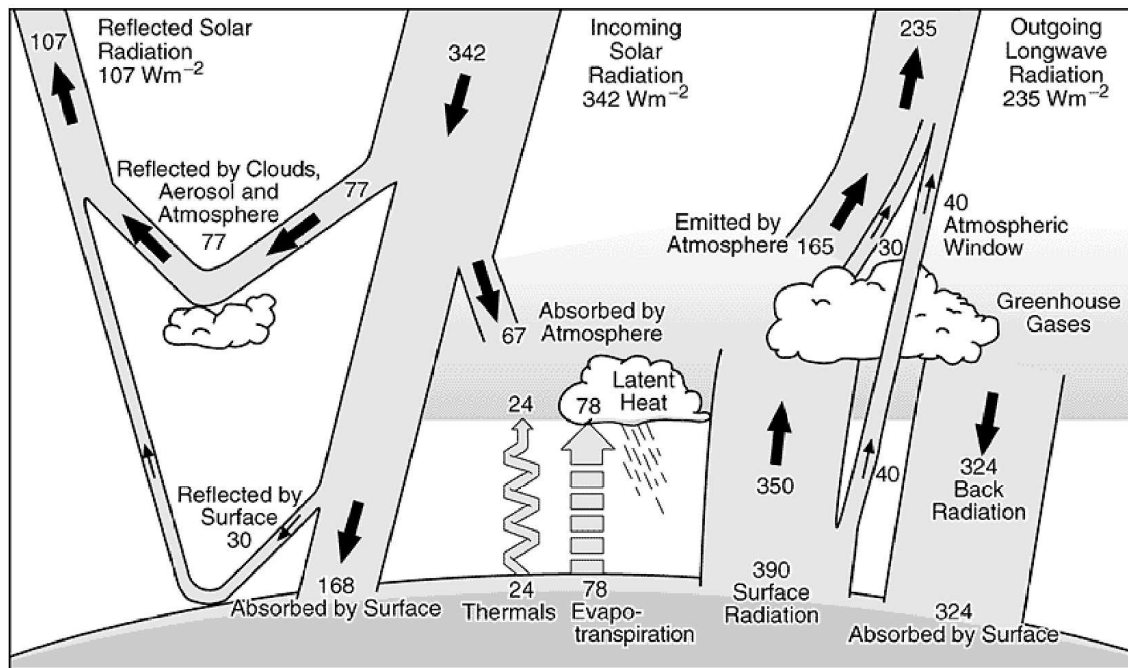


FIG. 1.1 – Bilan radiatif de la terre (Kiehl et Trenberth, 1997)

contribuent de cette manière à l'effet de serre naturel sans lequel la température moyenne à la surface de la terre serait de -18°C et non $+15^{\circ}\text{C}$ et sans lequel la vie ne serait probablement jamais apparue sur terre.

Depuis l'entrée de l'homme dans l'ère industrielle, les concentrations atmosphériques en CO_2 , CH_4 , N_2O , les chlorofluorocarbones (CFC) et l'ozone troposphérique (O_3) ont augmenté du fait d'une modification des termes sources et puits de ces constituants sur terre et ils contribuent à l'effet de serre dit anthropique. Nous allons nous intéresser plus particulièrement à deux de ces gaz à effet de serre : le dioxyde de carbone et le méthane.

1.1.2 Le dioxyde de carbone atmosphérique (CO_2)

La concentration en CO_2 dans l'atmosphère a augmenté de 280 ppmv en 1800 une valeur de 367 ppmv en 1999 (figure 1.2). Cette augmentation des concentrations a été déterminée par des mesures de la composition des bulles d'air dans les glaces de l'Antarctique. Cette tendance est également confirmée par des mesures directes dans l'air, depuis 1957, qui sont en parfaite continuité avec les mesures dans les carottes de glace (figure 1.2). Cette augmentation rapide des concentrations de l'ordre de 50% est attribuée aux activités humaines (industrie et agriculture). La contribution du CO_2 additionnel à l'effet de serre anthropique serait de 60% pour une augmentation d'environ 100 ppmv (IPCC, 2001).

La figure 1.3 montre le cycle naturel du carbone et celui de son constituant atmosphérique principal : le CO_2 . Sur terre, le carbone est réparti en 5 grands réservoirs. Le premier d'entre eux est la lithosphère qui contient 66 000 MPgC dans les roches sédimentaires car-

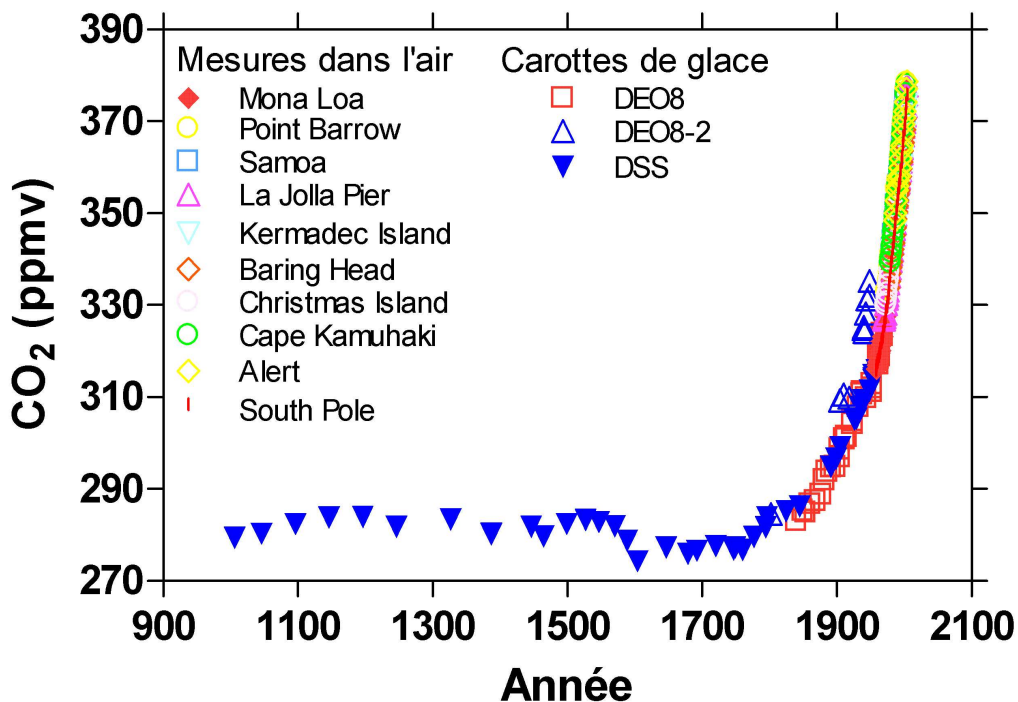


FIG. 1.2 – Évolution des concentrations atmosphérique en CO_2 depuis le début de l'ère industrielle reconstruite à l'aide de données des carottes de glace DEO8, DEO8-2 et DSS prélevées en Antarctique (Etheridge et al., 1996) et de mesures directes de la pression partielle en CO_2 dans l'air aux stations Mauna Loa, Barrow, American Samoa, South Pole, Alert, Cape Kumukahi, Christmas Island, Baring Head, Kermadec Island et La Jolla Pier (Kheeling and Whorf, 2005)

bonatées (Kempe, 1979). Ce réservoir de carbone est relativement passif et ses échanges avec les autres réservoirs sont significatifs sur des échelles de temps supérieures au siècle. Les quatre autres réservoirs contiennent 44 700 PgC (Sarmiento & Gruber, 2002) et échangent du carbone sur des échelles de temps beaucoup plus courtes (de la seconde à la centaine d'années). Ce carbone est réparti entre l'océan (dans la colonne d'eau et les sédiments de surface) qui représente à lui seul 85% de ce stock sous forme de carbonate-bicarbonate principalement, le carbone fossile (8% sous forme de pétrole et gaz), le réservoir continental (5%, végétation et sols) et l'atmosphère, sous forme de CO_2 principalement (<2%). Le cycle naturel de carbone est équilibré sur des échelles de temps millénaires.

Le cycle contemporain du carbone est déséquilibré du fait du développement des activités humaines. L'impact de l'homme sur le cycle global du carbone se situe à deux niveaux : (1) l'utilisation de carbone fossile pour répondre à un besoin grandissant d'énergie et la fabrication de ciment pour les constructions et (2) la modification des surfaces continentales qui est lié à la déforestation et à l'agriculture (tableau 1.2). L'utilisation de carbone fossile et la production de ciments correspondent à un destockage net de carbone vers l'atmosphère de

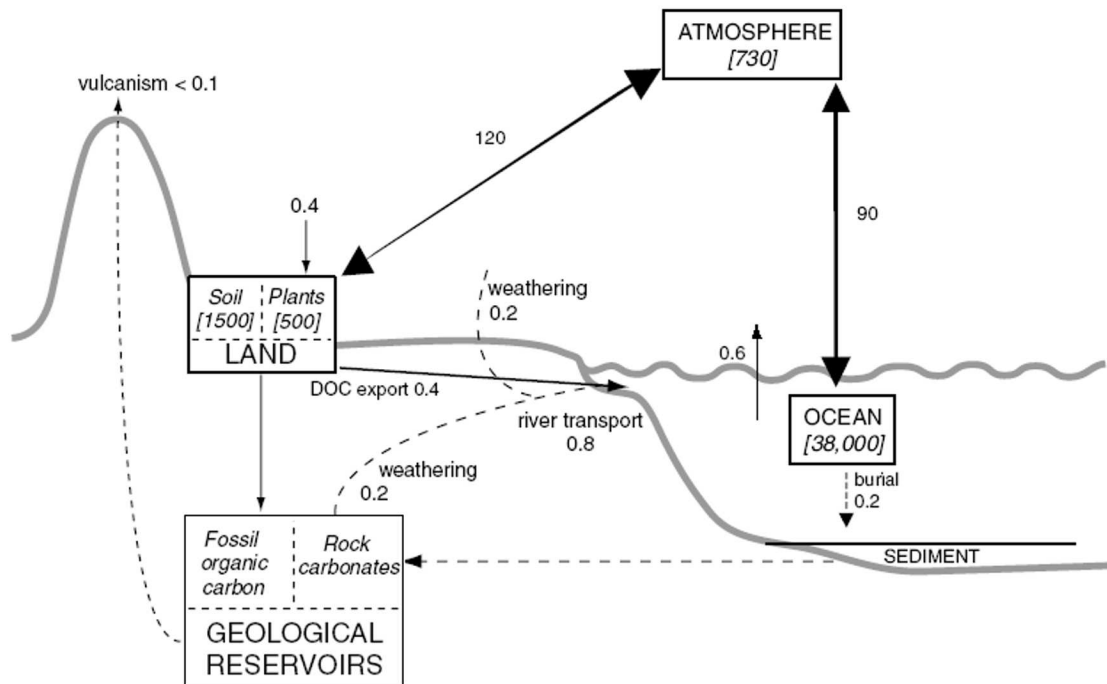


FIG. 1.3 – Principales composantes du cycle naturel du carbone. Les flux entre réservoirs sont représentés par les flèches et sont exprimés en $\text{PgC}\cdot\text{an}^{-1}$ et les réservoirs de carbone sont représentés par les boîtes. Les quantités de C stockées sont en PgC. Les flèches épaisses représentent les flux les plus importants du point de vue du bilan de CO_2 atmosphérique : la production primaire brute et la respiration par la biosphère terrestre et les échanges air–mer. Ces flux sont à peu près équilibrés chaque années. Les flèches fines (en pointillées pour les flux de $\text{CaCO}_3 = \text{DIC}$, Carbone Inorganique Dissous) sont importants sur de longues échelles de temps. Le flux de $0.4 \text{ PgC}\cdot\text{an}^{-1}$ depuis l’atmosphère *via* les plantes vers les sols est approximativement équilibré avec l’export de carbone organique dissous (DOC) par les rivières (Schlessinger, 1990) sur des échelles de temps de plusieurs millénaires. Le lessivage des roches sédimentaires qui consomme du CO_2 atmosphérique, génère un flux de $0.4 \text{ PgC}\cdot\text{an}^{-1}$ depuis les surfaces continentales vers les océans. Le transport de carbone par les rivières mondiales est ainsi estimé à $0.8 \text{ PgC}\cdot\text{an}^{-1}$ sous forme de DIC et de DOC. Dans l’océan, ce DOC est dégradé (respiration) et émis sous forme de CO_2 vers l’atmosphère tandis que 50% du DIC est enfoui dans les sédiments de surface des océans et l’autre moitié est émise vers l’atmosphère à travers les processus de production carbonatée par les micro–organismes marins, production primaire, respiration et sédimentation. Les processus très lent d’enfouissement de matière organique fossile (pétrole) et de dégazage de CO_2 par les volcans sont également visibles. (Source : IPCC, 2001)

l'ordre de 6.3 PgC.an^{-1} (tableau 1.2). La perturbation anthropique liée aux modifications des surfaces continentales est beaucoup plus complexe. La déforestation (2.2 PgC.an^{-1}) correspond à un flux net de carbone de la biosphère continentale des régions tropicales de l'hémisphère sud principalement vers l'atmosphère. L'extention des surfaces agricoles, l'utilisation d'engrais et de végétaux à croissance rapide et la reforestation dans l'hémisphère nord auraient augmenté le puits de carbone terrestre de ces régions (Sarmiento et Gruber, 2002 ; Houghton, 2003) (tableau 1.2). Beaucoup d'incertitudes sont associées à l'estimation de ce dernier paramètre (Sarmiento et Gruber, 2002 ; Houghton, 2003). L'augmentation de la concentration en CO_2 atmosphérique qui résulte de ces différentes perturbations a modifié l'équilibre naturel du cycle du carbone : l'océan, par exemple, est devenu un puits alors qu'il était une source de CO_2 pour l'atmosphère avant l'ère industrielle (tableau 1.2).

	Années 80	Années 90
Combustibles fossiles (Pétrole, gaz) ^a	5.4 ± 0.3	6.3 ± 0.4
Flux net depuis les surf. continentales ^b	-0.4 ± 0.7	-0.7 ± 0.8
<i>réparti entre</i>		
<i>modifications des surfaces continentales^c</i>	2.0 ± 0.8	2.2 ± 0.8
<i>puits terrestre</i>	-2.4 ± 1.1	-2.9 ± 1.1
Augmentation de la pCO_2 atm. ^a	3.3 ± 0.1	3.2 ± 0.2
Puits océanique de CO_2 atm. ^b	-1.7 ± 0.6	-2.4 ± 0.7

TAB. 1.2 – Modifications anthropiques du cycle du carbone (PgC.an^{-1}). ^aSource : IPCC (2001) ; ^bSource : Plattner et al. (2002) ; ^cSource : Houghton (2003)

Le rôle des rivières dans le cycle global du carbone est en général limité à l'exportation de carbone inorganique dissous (DIC) (0.4 pgC.an^{-1}) et de carbone organique dissous (DOC) (0.4 PgC.an^{-1}) vers l'océan (figure 1.3). Les flux de carbone aquatique depuis les écosystèmes continentaux ne sont en réalité pas limités à ces flux horizontaux. Une étude récente, basée principalement sur des mesures en milieu tempéré, met en évidence que les émissions de CO_2 par les rivières mondiales seraient équivalentes (0.3 PgC.an^{-1}) aux flux de DOC ou de DIC (Cole et Caraco, 2001). De plus, environ 50% du carbone organique transitant par les rivières est minéralisé dans les estuaires macrotidaux (Abril et al., 2002). Ce processus constitue, pour les estuaires européens uniquement, une source de CO_2 équivalente à 5–10% des émissions anthropiques de l'Europe (Frankignoulle et al., 1998). En milieu tropical, les émissions de CO_2 par le bassin versant amazonien, comprenant les cours d'eau et les plaines d'inondations, sembleraient au moins aussi importantes que le stockage de carbone par la biosphère continentale. Ainsi, les rivières tropicales pourraient émettre 0.9 PgC.an^{-1} , soit pour le seul milieu tropical, trois fois plus que les estimations de Cole et Caraco (2001) à l'échelle globale (Richey et al., 2002). En milieu boréal, les émissions annuelles par les petits cours d'eau des toundras et des tourbières seraient équivalentes à 25 à 70% de l'accumulation annuelle de carbone dans les sols de ces écosystèmes (Kling et al., 1991 ; Hope et al., 2001). Hope et al. (2001) suggèrent que le puits de carbone continental

serait sur-estimé si les flux de CO₂ par les rivières et les petits cours d'eau n'étaient pas pris en compte à l'échelle globale.

Les lacs, à l'échelle globale, sont également reconnus comme des sources significatives de CO₂ pour l'atmosphère (Kling et al., 1991 ; Cole et al., 1994, Sobek et al., 2005). Ces estimations ne comprennent que peu de données sur les lacs tropicaux qui sont ceux qui présentent les concentrations en CO₂ les plus élevées (Sobek et al., 2005). Des études récentes sur les lacs boréaux (Algesten et al., 2004 ; Hanson et al., 2004 ; Kortelainen et al., 2004) montrent que les émissions de CO₂ à la surface des lacs seraient supérieures aux quantités de carbone stockées chaque année. Ces sources importantes de CO₂ ne sont actuellement pas prises en compte dans le bilan de carbone à l'échelle globale.

Les écosystèmes aquatiques continentaux (lacs, rivières) semblent être les interfaces privilégiées pour les échanges gazeux entre les écosystèmes continentaux et l'atmosphère et leur rôle dans le cycle global du carbone est rarement pris en compte.

1.1.3 Le méthane atmosphérique (CH₄)

Comme pour le CO₂, la concentration atmosphérique de CH₄ a augmenté depuis le début de l'ère industrielle (figure 1.4). En 250 ans, la concentration a plus que doublé en passant de 0.8 à 1.8 ppm. Cette augmentation est due aux émissions anthropiques qui sont plus de 2 fois supérieures aux émissions naturelles (figure 1.3). Du fait de son pouvoir radiatif 23 fois plus élevé que celui du CO₂ (IPCC, 2001), la contribution du CH₄ à l'effet de serre additionnel serait de 20% pour une augmentation de seulement 1 ppm de la concentration atmosphérique (IPCC, 2001).

Les émissions naturelles de CH₄ sont à 70% situées au niveau des zones humides (figure 1.3). Le milieu tropical est responsable de 60% de ces émissions pour une surface représentant seulement 35% de la surface globale des zones humides (Bartlett et Harriss, 1993). Le milieu boréal (55% de la surface totale des zones humides) est responsable de 35% des émissions par les zones humides (Bartlett et Harriss, 1993). La dégradation de la biomasse végétale par les termites représente environ 20% des émissions naturelles (figure 1.3). Les autres sources naturelles sont faibles (Océans, hydrates de gaz) mais pourraient être modifiées dans le futur dans le contexte du réchauffement climatique. Les hydrates de gaz, constitué d'un mélange de CH₄ et d'eau, en sont un bon exemple. Des gisements de 10⁶ à 10⁹ Tg, localisés sous les océans et les continents, pourrait être déstabilisés par des variations du niveau marin et les dégels accentués des zones boréales (e.g., dégel du permafrost arctique).

Les émissions anthropiques de CH₄ sont d'abord liées à l'agriculture : élevage et riziculture qui représentent près de 30% des émissions totales. La déforestation est généralement pratiquée pour accroître les surfaces cultivables et représente 10% des émissions (figure 1.3). L'utilisation de combustible fossile ne représente que 20% des émissions totales de CH₄ (figure 1.3) alors que cette source est largement majoritaire pour le CO₂ (tableau

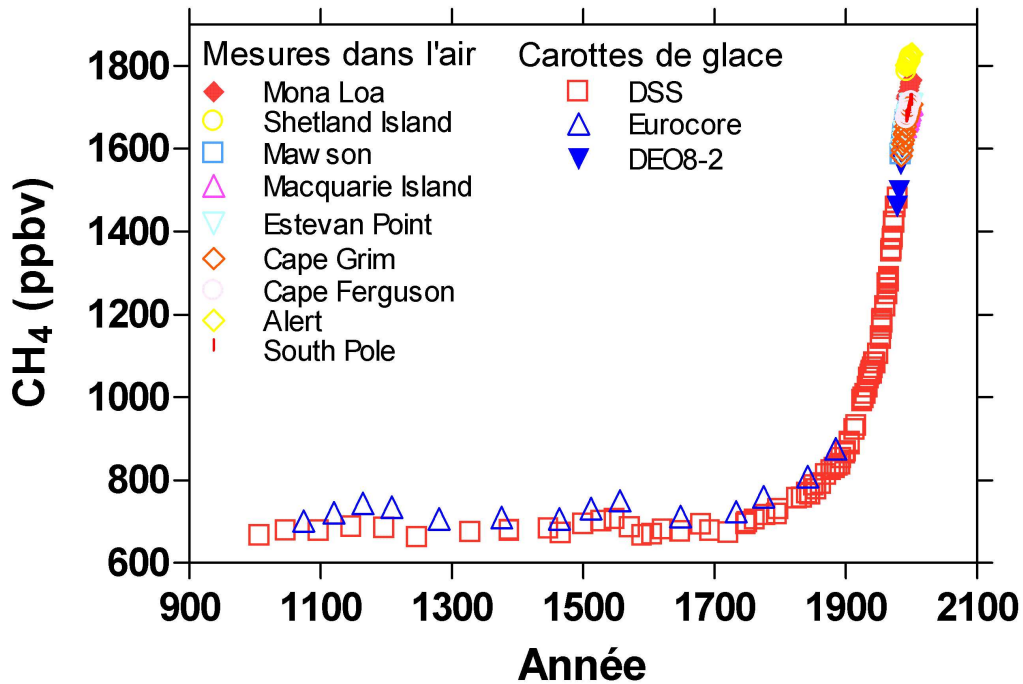


FIG. 1.4 – Évolution des concentrations atmosphérique en CH_4 depuis le début de l'ère industrielle reconstruite à l'aide de données des carottes de glace DEO8-2, Eurocore et DSS prélevées en Antarctique (Etheridge et al., 1998) et de mesures directes de la pression partielle en CH_4 dans l'air aux stations Mauna Loa, South Pole, Alert, Estevan Point, Cape Grim, Cape Ferguson, Macquarie Island, Shetland Island et Mawson (Steel et al., 2002)

1.2).

Il est intéressant de noter que les émissions reportées ici ne représentent qu'une faible partie du CH_4 réellement produit au sein de ces écosystèmes. En effet, 80% du CH_4 produit est oxydé dans les sols, les sédiments, les rizières, les lacs (voir Section 1.3.1.2) et ne rejoint jamais l'atmosphère (Reeburgh et al., 1993). Contrairement au CO_2 qui est inerte dans la troposphère, le CH_4 émis y est oxydé à 90% (Khalil et al., 2000, IPCC, 2001).

Comme pour le CO_2 , les émissions de CH_4 par les environnements aquatiques terrestres semblent significatives à l'échelle globale et sont souvent négligées. Les émissions de CH_4 par les lacs ont récemment été estimées à l'échelle globale à partir de données provenant très majoritairement d'écosystèmes tempérés et boréaux. Elles correspondent à 6–16% des émissions naturelles et à 2–10% des émissions totales (Bastviken et al., 2004). Les lacs seraient donc des sources au moins aussi importantes que les océans. Les émissions par les estuaires à l'échelle globale ne représentent qu'environ 10% des émissions de CH_4 par l'océan et sont donc peu significatives à l'échelle globale (Abril et Borges, 2004). Les rivières qui les alimentent transportent généralement du CH_4 en excès par rapport à l'équilibre at-

	Moyenne	Gamme de variation
Sources Naturelles		
Zones humides	147±64	92–237
Termites	20	
Océans	13±3	10–15
Hydrates	8±4	5–14
Feux naturels	2	
Sources Anthropiques		
Énergie	96±15	75–110
Zones d'épandage	45±16	35–73
Élevage	92±17	80–115
Traitement des déchets	20±8	14–25
Riziculture	68±25	39–100
Déforestation par le feu	38±10	23–55
Autres	18±4	13–20
Total	587±147	
Puits		
Sols	29±11	10–44
Oxydation dans la troposphère	489±24	450–510
Perte dans la stratosphère	42±3	40–46
Total	560±38	
Augmentation dans l'atm.	27	

TAB. 1.3 – Estimation du bilan de carbone global en $\text{TgCH}_4.\text{an}^{-1}$ Sources : IPCC (2001) et Khalil (2000)

mosphérique (Upstill-Goddard et al., 2000, Middelburg et al., 2002) mais aucune estimation des émissions à l'échelle globale par les rivières n'a encore été proposée.

1.1.4 Modification des échanges par la mise en eau d'un barrage

La construction d'un barrage s'inscrit dans le cadre d'une modification anthropique de la répartition des écosystèmes aquatiques et terrestres dans la biosphère continentale. Le barrage de Petit-Saut a été construit en forêt tropicale guyanaise et correspond à la transformation d'un écosystème fluvial et surtout forestier en un écosystème lacustre. Les forêts tropicales humides amazoniennes sont considérées comme des puits de carbone net en considérant la photosynthèse par la biomasse végétale et la respiration par les végétaux et les sols. Ce puits serait de l'ordre de $-0.5 \text{ MgC}.\text{ha}^{-1}.\text{an}^{-1}$ (Chambers et al., 2001). Pour une superficie équivalente à la superficie moyenne du lac de barrage de Petit-Saut, c'est à dire 300 km^2 , le puits de carbone correspondant serait de $15000 \text{ tC}.\text{an}^{-1}$. Delmas et al. (2001) ont estimé que les flux nets de CH_4 par les sols forestiers autour du lac de Petit-

Saut étaient de l'ordre de $0.3\text{--}1 \text{ mgCH}_4\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, soit une source de $1300 \text{ tC}\cdot\text{an}^{-1}$ pour une surface équivalente à celle du lac. Avant mise en eau, le site du barrage était donc un puits de carbone de l'ordre de $14000 \text{ tC}\cdot\text{an}^{-1}$. L'envolement de la forêt primaire lors de la mise en eau, suivi de la décomposition du carbone organique dans le milieu aquatique artificiel mènent à une inversion des échanges atmosphériques. Une surface puits est donc transformée en source (Rudd et al., 1993 ; Rosa and Schaeffer, 1994 ; Duchemin et al., 1995 ; Galy-Lacaux et al., 1997, 1999 ; Delmas et al., 2001 ; Rosa et al., 2003 ; Soumis et al., 2004 ; Tremblay et al., 2004).

La mise en eau des réservoirs correspond à la mise en eau d'importantes quantités de carbone issues des sols et de la biomasse végétale et elle est toujours suivie d'émissions importantes de CO_2 et de CH_4 dans les environnements boréaux (Tremblay et al., 2004a), tempérés (Therrien et al., 2004) et tropicaux (Galy-Lacaux et al., 1999 ; dos Santos et al., 2004). Ces fortes émissions sont attribuées à la dégradation intense de la matière organique envoyée qui affecte différemment les réservoirs boréaux et tropicaux. En milieu boréal, la biomasse immergée influence les émissions sur des durées maximales de 10 ans tandis qu'en milieu tropical, les fortes températures favorisent une minéralisation plus intense de la matière organique sur des échelles de temps plus longues (Tremblay et al., 2004b). En milieu boréal, plus de 10 ans après la mise en eau, les émissions, alimentées par les apports en carbone par le bassin versant et la production autochtone dans le réservoir, diminuent et sont du même ordre de grandeur que celles mesurées à la surface des lacs naturels (Tremblay et al., 2004b). Cette tendance à la diminution n'a jamais été observée à partir de longues séries temporelles sur un réservoir unique mais à partir de données provenant de mesures ponctuelles obtenues entre 1993 et 2003 sur des lacs mis en eau entre 1911 et 1993 en milieu boréal (Tremblay et al., 2004a) et, en milieu tropical, sur des mesures ponctuelles de 1993 à 1999 sur des réservoirs mis en eau entre 1960 et 1999 (dos Santos et al., 2004). Ces estimations d'émissions de gaz à effet de serre par les barrages correspondent aux émissions par flux diffusifs et ébullitifs (voir section 1.3.2) et ne comprennent pas les émissions à l'aval des barrages qui se sont avérées très significatives en milieu tropical à l'aval du barrage de Petit-Saut (Galy-Lacaux et al., 1997, 1999) et des barrages brésiliens Samuel et Balbina (Guérin et al., données non publiées). En milieu boréal, aucun flux n'a encore jamais été mesuré en aval d'un barrage mais ce terme pourrait être moins significatif qu'en milieu tropical puisque les lacs boréaux ne possèdent que rarement des épilimnions anoxiques riches en CO_2 et en CH_4 quelques années après la mise en eau (Tremblay et al., 2004b). À l'échelle globale, Saint-Louis et al. (2000) et Galy-Lacaux (1997) ont estimé que les barrages représenteraient 12% et 2.5–5% des émissions totales de CH_4 respectivement. Basé sur un nombre limité de mesures et sur des surfaces imprécises, l'impact des barrages sur les émissions atmosphériques de CO_2 et de CH_4 doit donc être précisée.

1.2 La production de CO_2 et de CH_4

L'activité biologique est le principal moteur de la dégradation de la Matière Organique (MO). Elle est réalisée par l'intermédiaire de bactéries qui oxydent la MO et produisent du CO_2 . L'étape ultime de la dégradation de la MO est la méthanogénèse.

1.2.1 La dégradation de la matière organique

La minéralisation de la MOP (Matière Organique Particulaire) passe tout d'abord par une étape d'hydrolyse exoenzymatique pour produire de la MOD (Matière Organique Dissoute) qui pourra être utilisée par les bactéries. Les réactions sont regroupées dans le tableau 1.4. Le COD (Carbone Organique Dissous) résultant du fractionnement de la MOP est oxydé par l'activité bactérienne (réaction 1), en utilisant comme accepteur final d'électron l'oxygène (O_2). Cette réaction est appelée la respiration aérobie. En milieu anaérobie, les oxydants utilisés sont les nitrates (NO_3^-) (dénitrification, réaction 4), les oxydes de manganèse (MnO_2) (réaction 5), les oxydes de fer (FeOOH) (réaction 6) et les sulfates (SO_4^{2-}) (réaction 7). Lorsque plus aucun oxydant n'est disponible, la méthanogénèse se produit (Froelich et al, 1979) (voir section 1.2.2). Toutes les étapes de la dégradation de la MO produisent du CO_2 et/ou influent sur le système CO_2 en inter-agissant avec le CID (Carbone Inorganique Dissous, HCO_3^-).

La plupart des produits réduits issus de ces réactions sont réoxydés lorsqu'ils repassent en conditions oxiques. C'est notamment le cas de l'ammonium (NH_4^+). La dégradation de la MO produit du NH_4^+ (ammonification, réactions 6, 7, 8) qui, en conditions oxiques, est oxydé en nitrites (NO_2^-) puis en NO_3^- (nitrification, réaction 2). La nitrification produit aussi du protoxyde d'azote (N_2O). Les nitrates peuvent ensuite servir d'accepteurs d'électrons pour être dénitrifiés (réaction 4) en azote gazeux (N_2), en passant aussi par les composés intermédiaires NO_2^- et N_2O . N_2O et N_2 rejoignent rapidement l'atmosphère. Le CH_4 produit sera également en partie oxydé en CO_2 avant de rejoindre l'atmosphère soit par voie aérobie (réaction 3) soit en utilisant les sulfates (Iversen & Jorgensen, 1985) en condition anaérobie. L'oxydation du CH_4 sera détaillée dans la section 1.3.1.2.

L'intensité de ces processus bactériens est le résultat d'une interaction étroite entre la disponibilité des oxydants, la labilité de la MO et l'état physiologique des bactéries (Aller, 1994 ; Blackburn, 1988 ; Canfield, 1994).

MILIEU	ÉTAPES	RÉACTIONS
		MO = C ₁₀₆ H ₂₆₃ O ₁₁₀ N ₁₆ P
	Respiration aérobie (1)	MO + O ₂ + HCO ₃ ⁻ → 124CO ₂ + 16NO ₃ ⁻ + HPO ₄ ⁻ + 140H ₂ O
		NH ₄ ⁺ + 3/2O ₂ → NO ₂ ⁻ + 2H ⁺ + H ₂ O
OXIQUE	Nitrification (2)	NO ₂ ⁻ + 1/2O ₂ → NO ₃ ⁻
		NH ₄ ⁺ + 2O ₂ → NO ₃ ⁻ + 2H ⁺ + 2H ₂ O
	Oxydation du CH ₄ (3)	CH ₄ + 2O ₂ → CO ₂ + H ₂ O
	Dénitrification (4)	MO + 94.4NO ₃ ⁻ → 13.6CO ₂ + 55.2N ₂ + 92.4HCO ₃ ⁻ + HPO ₄ ⁻ + 84.8H ₂ O
	Oxydes de Mn (5)	MO + 236MnO ₂ + 364CO ₂ + 104H ₂ O → + 236Mn ²⁺ + 8N ₂ + 470HCO ₃ ⁻ + HPO ₄ ⁻
ANOXIQUE	Oxyde de Fe (6)	MO + 424FeOOH + 740CO ₂ + 104H ₂ O → 424Fe ²⁺ + 16NH ₃ + HPO ₄ ⁻
	Sulfato-réduction (7)	MO + 53SO ₄ ²⁻ → 53HS ⁻ + 39CO ₂ + 16NH ₄ ⁺ + 67HCO ₃ ⁻ + HPO ₄ ⁻ + 39H ₂ O
	MO dans un environnement méthanogène (8)	MO → 53CH ₄ + 53CO ₂ + 16NH ₃ + HPO ₄ ⁻

TAB. 1.4 – Dégradation de la MO adapté de Froelich et al. (1979)

1.2.2 La méthanogénèse

La méthanogénèse (production de CH_4) est réalisée par des bactéries anaérobies strictes, les bactéries méthanogènes. Elle a, en général, lieu quand tous les autres accepteurs d'électrons sont épuisés (tableau 1.4). Les bactéries méthanogènes sont présentes dans les sols, les sédiments et les colonnes d'eau des zones humides, des estuaires, des environnements aquatiques marin et d'eau douce et dans le système digestif de certains animaux et elles sont actives quand ces environnements sont anoxiques (Boone, 2000). Les bactéries méthanogènes forment un groupe de bactéries très spécialisées puisqu'elles sont capables de ne cataboliser qu'un nombre très limité de molécules et produisent majoritairement du CH_4 (Vogels et al., 1988 ; Whitman, 1985). Les substrats connus que les méthanogènes peuvent cataboliser sont les suivants : $\text{H}_2 + \text{CO}_2$, formate, acétate, méthanol, méthylamines, quelques alcools et des composés méthylés du soufre (tableau 1.5). Du fait de la gamme limitée de substrats catabolisables par les méthanogènes, elles dépendent beaucoup d'autres bactéries qui convertissent les composés organique complexes en molécules plus petites que les méthanogènes *sensu stricto* peuvent utiliser (Conrad, 1989 ; Boone, 2000). Cette dépendance des méthanogènes vis à vis des autres bactéries amène à considérer les méthanogènes comme un *consortia* de bactéries.

Substrats	n°	Réactions
Dioxyde de carbone	1	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
Acétate	2	$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{HCO}_3^-$
Formate	3	$4\text{HCOO}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2 + 2\text{HCO}_3^-$
Méthanol	4	$4\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow 3\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
Monométhylamine	5	$4\text{CH}_3\text{NH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^+ \rightarrow 3\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + 4\text{NH}_4^+$
Diméthylamine	6	$2(\text{CH}_3)_2\text{NH} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ \rightarrow 3\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + 4\text{NH}_4^+$
Triméthylamine	7	$4(\text{CH}_3)_3\text{N} + 6\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^+ \rightarrow 9\text{CH}_4 + 3\text{CO}_2 + 4\text{NH}_4^+$
Diméthylsulfide	8	$(\text{CH}_3)_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 1.5\text{CH}_4 + 0.5\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$

TAB. 1.5 – Substrats utilisés par les bactéries méthanogènes d'après Zehnder et al. (1982), Kiene et al. (1986) et Cicerone et Oremland (1988).

Le processus de décomposition de la MO dans les environnements anoxiques peuvent être divisés en 3 grandes étapes (Fig. 1.5) : la fermentation ou acidogénèse, l'acétigénèse syntrophique et la méthanogénèse. Les deux premières étapes génèrent des composés métabolisables par les méthanogènes (acétate, CO_2 et H_2 , formate...) à partir de la MO complexe. La conversion de la plus grande partie de la MO (protéines, sucres, acides nucléiques et acides gras) est considéré comme rapide. La lignine hautement polymérisée (bois) et les hydrocarbures sont par contre dégradés très lentement dans tous les environnements anoxiques. Chaque étape est catabolisée par un groupe de bactéries spécifiques mais toutes les réactions ont lieu en même temps et ainsi les concentrations des intermédiaires extracellulaires restent faibles. L'hydrogène par exemple est consommé et produit très rapidement (Conrad et al., 1986) ce qui l'empêche de s'accumuler dans le milieu et de nuire, en retour,

aux méthanogènes.

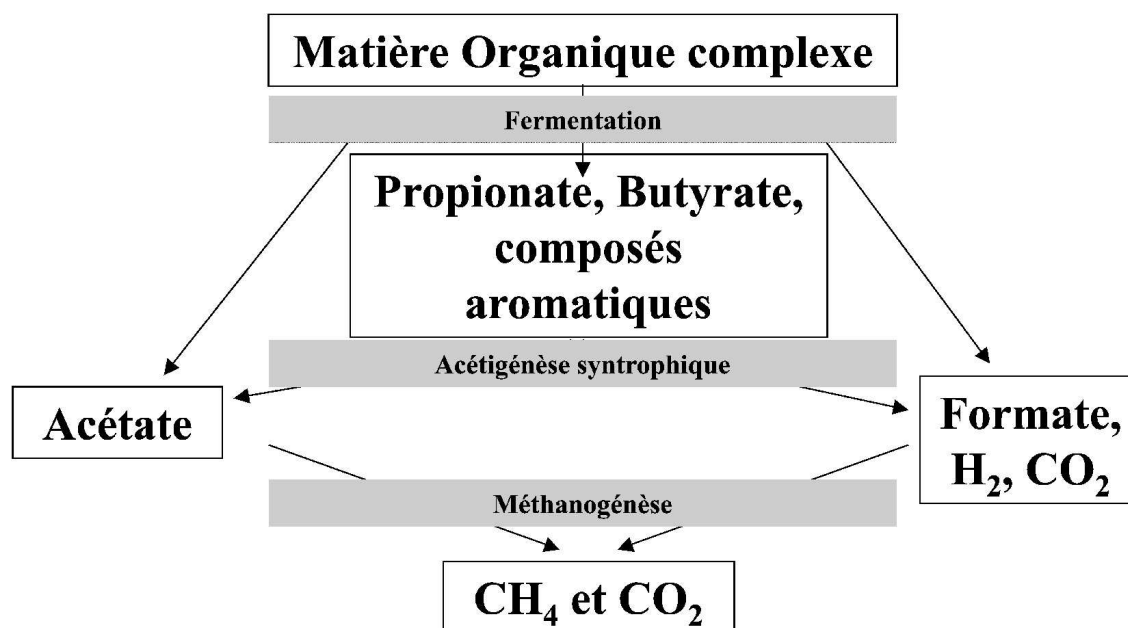


FIG. 1.5 – Décomposition de la MO dans un écosystème méthanogène (Boone, 2000)

La méthanogénèse, au sens strict du terme, fait principalement appel à deux substrats (figure 1.5) :

- La première voie est la réaction de réduction du CO₂ par l'hydrogène (voir réaction 1, tableau 1.5)
- La seconde voie est la méthanogénèse acétoclastique (réaction 2, tableau 1.5). Cette voie réactionnelle serait responsable des deux tiers du méthane produit dans la nature

Comme mentionné précédemment, la méthanogénèse prend place en général quand tous les autres accepteurs d'électrons sont épuisés dans le milieu. Il existe au moins deux exceptions à la règle. La première est due au fait qu'il existe des hétérogénéités en termes de concentrations des accepteurs d'électrons qui peuvent conduire à la création de microenvironnements dans lesquels des réactions différentes peuvent prédominer. Par exemple, la surface de floes ou de biofilms peuvent être en contact avec un milieu contenant de l'O₂ et des sulfates alors qu'à l'intérieur, le milieu étant anoxique ou épuisé en SO₄²⁻, il y a production de CH₄. Le second exemple concerne la présence de molécules organiques spécifiques qui sont utilisées de préférence par les méthanogènes et non par les sulfato-réductrices, quelle que soit la concentration en sulfates. Ces molécules sont les méthyl-amines et peut-être les méthyl-sulfides et le méthanol et elles peuvent être utilisées par les méthanogènes pour produire du CH₄ par oxydation incomplète du CO₂. Ces substrats, qualifiés de "non-compétitifs" (Oremland et al., 1982), peuvent dans certains cas être tout de même métabolisés par les bactéries sulfato-réductrices. Les conditions envi-

ronnementales déterminants l'utilisation de ces substrats par les sulfato-réductrices et par les méthanogènes sont complexes.

Deux autres paramètres vont aussi influencer la méthanogénèse, la température et le pH. Comme pour beaucoup de bactéries, l'activité des méthanogènes augmente linéairement avec la température, sauf à quelques degrés de la température maximale supportée par l'organisme. La température idéale de croissance des méthanogènes se situe autour de 37 à 45 ° C. Ces températures sont relativement proches de celles rencontrées en milieu tropical. Le pH optimal des méthanogènes est en général proche de la neutralité : entre 6 et 8 mais il existe quelques souches bactériennes qui ont des pH optimums situés autour de 4 ou de 10 (Boone, 2000 ; Boone et al., 1986).

1.3 Transformation dans la colonne d'eau et mécanismes d'émissions

1.3.1 Recyclages du CO₂ et du CH₄ dans le milieu aquatique

1.3.1.1 Recyclage biologique et physico-chimique du CO₂ dans la colonne d'eau

Le CO₂ est produit lors de la dégradation de la MOD et MOP dans la colonne d'eau et les sédiments des écosystèmes aquatiques en utilisant successivement les différents accepteurs présents dans le milieu (Section 1.2). La MO dégradée est soit de la MO allochtone (apports par le bassin versant, apports éoliens) soit de la MO autochtone (produite dans le système par production primaire) (figure 1.6). La MOP du système est dégradée au cours de la sédimentation puis dans les sédiments où la fraction non-dégradable sera enfouie (figure 1.6). Lors de la dégradation de la MOP, une partie de la MO passera dans la fraction dissoute (MOD) et sera minéralisée lors des processus bactériens. La MOD est également dégradée par un processus abiotique, la photo-oxydation (figure 1.6) qui fractionne la MO pour produire du CO₂ ou la rendre biodisponible pour les bactéries hétérotrophes (Zhou et Mopper, 1997). Il existe également des processus abiotiques de passage de la MOD en MOP : la floculation (figure 1.6). Par exemple, lorsque le Fe(II) passe en condition oxygène, il est oxydé en Fe(III) sur lequel la MOD s'adsorbe pour former des floes qui seront à leur tour hydrolysés (MOP→MOD) et dégradés. Le dernier processus source de CO₂ dans un milieu aquatique est l'oxydation du CH₄. Ce processus sera détaillé dans la section 1.3.1.2.

Le CO₂ produit au cours de ces différentes étapes est en partie utilisé par le phytoplancton pour la photosynthèse. Le phytoplancton utilise le CO₂, les sels nutritifs et la lumière pour se développer et produire de la biomasse (MOP), de la MOD et de l'O₂, participant ainsi à l'oxygénation de la zone photique et réduisant le flux de CO₂ provenant de la respiration (figure 1.6). Le CO₂ qui n'est pas utilisé pour la production primaire est émis vers l'atmosphère par flux diffusif (figure 1.6 et section 1.3.2).

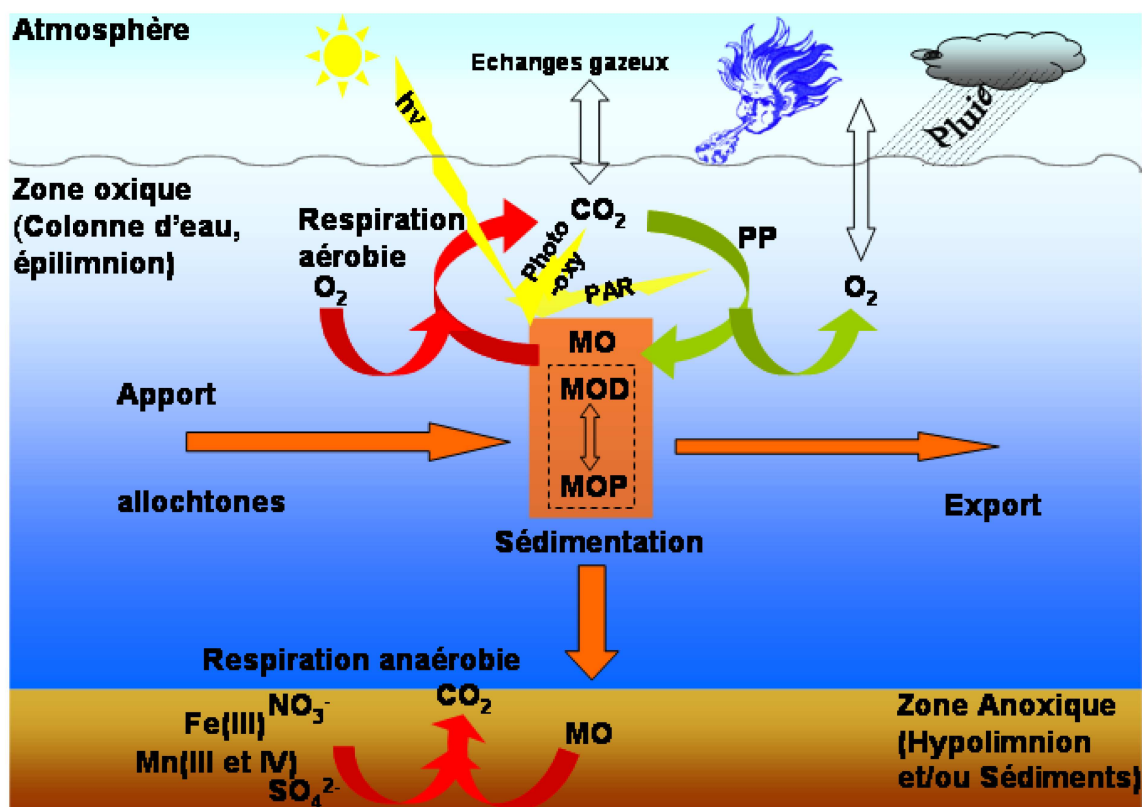


FIG. 1.6 – Schéma simplifié du cycle du carbone en milieu aquatique. Abréviations : PP, Production Primaire ; PAR : Radiation Active pour la Photosynthèse ; Photo-oxy, Photo-oxydation ; MO, Matière organique ; MOD, Matière Organique Dissoute ; MOP, Matière Organique Particulaire.

1.3.1.2 L'oxydation du CH_4

Avant de rejoindre l'atmosphère, le CH_4 doit quitter la zone anoxique où il a été produit et traverser la zone oxique où il sera partiellement oxydé. Au contraire de la méthanogénèse, l'oxydation du CH_4 n'est réalisée que par une seule classe d'organisme : les bactéries méthanotrophes (Cicerone & Oremland, 1988). L'oxydation du CH_4 est possible en condition aérobie avec l'oxygène ou en condition anaérobie en présence de sulfates.

Les bactéries méthanotrophes aérobies sont divisées en 2 types (types I et II), sur la base des caractéristiques de leurs membranes cellulaires et de leur mode d'assimilation du carbone (figure 1.7). Les méthanotrophes de type I possèdent des structures circulaires distribuées à travers le cytoplasme et assimilent le carbone sous forme de formaldéhyde via la ribulose monophosphate (RuMP) (figure 1.7). Les méthanotrophes de type II possèdent des structures membranaires parallèles à la paroi cellulaire et assimilent le carbone via la sérine (Hanson et Hanson, 1996). Les bactéries méthanotrophes de type I semblent être

dominants dans les environnements estuariens, marins et hypersalés (Holmes et al., 1996 ; Bourne et al., 2000 ; Khmelenina et al., 2000) ainsi que dans les sols (Conrad, 1989). Elles ont une très grande affinité pour le CH_4 et sont capables d'oxyder le CH_4 à des concentrations proche des concentrations atmosphériques (Conrad, 1995). Les méthanotrophes de type II dominant la population de méthanotrophes dans les sédiments d'eau douce (Costello et Lidstrom, 1999), les tourbières (Deydysh et al., 2000), les sols des rizières (Henckel et al., 1999 ; Eller et Frenzel, 2001) et la colonne d'eau de certains lacs comme le barrage de Petit-Saut (Dumestre et al., 2001). Ces méthanotrophes ont une faible affinité pour le CH_4 et ne l'oxydent qu'à concentration élevée et présentent souvent une concentration seuil sous laquelle elles sont incapables d'oxyder le CH_4 (Bender et Conrad, 1992).

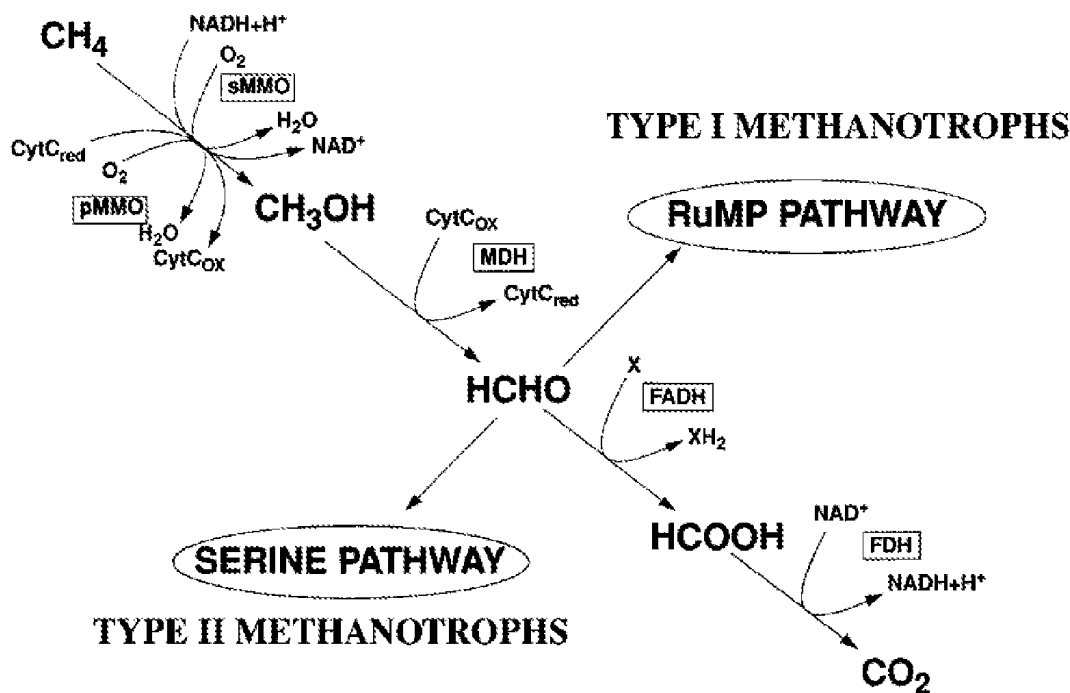


FIG. 1.7 – Oxydation du CH_4 et voie d'assimilation du formaldéhyde (HCHO). Abréviations : CytC, cytochrome c ; FADH, formaldéhyde déhydrogénase ; FDH, formate déhydrogénase. (Hanson et Hanson, 1996).

En conditions anoxiques, il peut se produire une oxydation du CH_4 en utilisant d'autres accepteurs d'électrons. En milieu marin, les sulfates (SO_4^{2-}) sont alors les oxydants majeurs et cette voie constitue un puits de CH_4 non négligeable dans les sédiments et les colonnes d'eau des milieux océaniques (Lidstrom, 1983 ; Iversen and Jorgensen, 1985 ; Alperin et al., 1988) et de certains milieux lacustres hypersalés (Iversen et al., 1987 ; Joye et al., 1999). Ces bactéries méthanotrophes anaérobies n'ont toujours pas été isolées et leur métabolisme, peu documenté, ferait intervenir des consortia de bactéries "sulfatoréductrices-Archeabactérie" réalisant une méthanogénèse inverse (Hoehler et al., 1994 ; Hansen et al., 1998 ; Hinrichs et al., 1999 ; Boetius et al., 2000). Ce processus ne sera pas détaillé davantage puisque les

concentrations en SO_4^{2-} dans un système tel que celui de Petit-Saut ne seront probablement pas suffisantes pour que le processus devienne significatif. Il est aussi probable que d'autres accepteurs d'électrons comme le NO_3^- et les oxydes de fer (FeIII) puisse servir à la méthanotrophie en eaux douces. Le bassin versant du lac de Petit-Saut est très riche en FeIII et pourrait être un oxydant potentiel pour le CH_4 mais nous ferons l'hypothèse que cette voie met en jeu des quantités négligeables de CH_4 par rapport à l'oxydation aérobie.

L'oxydation biologique du CH_4 en CO_2 par les méthanotrophes en présence d' O_2 est réalisée par la conversion du CH_4 en méthanol (CH_3OH) par une méthane oxygénase et suivi par l'oxydation successive du formaldéhyde (HCHO), et du formate (HCOOH) pour obtenir enfin le CO_2 (Cicerone & Oremland, 1988, Hanson and Hanson, 1996) (figure 1.7) et est représentée de manière simplifiée dans la littérature par :



impliquant une consommation de 2 moles d'oxygène pour 1 mole de CH_4 .

Comme c'est le cas dans le barrage de Petit-Saut, l'activité des méthanotrophes peut conduire à une désoxygénation des eaux (Galy-Lacaux et al., 1996). Il y a ainsi création d'une zone à fort gradient d'oxygène où les activités des bactéries sont très élevées (Rudd et al., 1976 ; Dumestre et al., 1999) puisque les 2 substrats nécessaires, O_2 , diffusant vers le bas depuis la zone oxiqne et CH_4 , diffusant vers le haut depuis la zone anoxique, sont présents. Certaines bactéries méthanotrophes sont plus actives à faibles concentrations en O_2 , elles sont alors qualifiées de micro-aérophiles. Ces bactéries se rencontrent dans des milieux pauvres en ammonium soit lacustre (Rudd et al., 1976), soit marin (Harrits et Hanson, 1980). Ce comportement micro-aérophile tient au fait que l' O_2 est toxique pour l'assimilation de l'ammonium (Rudd et al., 1976). Les vitesses d'oxydation sont fonction de la concentration en CH_4 dans le milieu : dans l'eau (Rudd et Hamilton, 1975 ; Bédard et Knowles, 1997 ; Liikanen et al., 2002) comme dans les sédiments (King, 1990,1994 ; Amaral & Knowles, 1994 ; Roslev & King, 1994,1995), la vitesse d'oxydation augmente quand la concentration en CH_4 augmente puis se stabilise à une valeur maximale, V_{max} selon une cinétique Michaëlienne. La vitesse d'oxydation maximale potentielle V_{max} et la constante de demi-saturation (K_m) caractérisent la biomasse et l'état physiologique d'une population. Dans les sédiments, il existe une saisonnalité marquée de l'oxydation potentielle du CH_4 liée aux variations saisonnières des concentrations en CH_4 dans le milieu (King, 1990, 1994 ; Amaral & Knowles, 1994, Abril et Iversen, 2002). Ceci met en évidence l'importance de la disponibilité du substrat sur l'état physiologique des bactéries méthanotrophes. Un autre facteur influence l'activité des méthanotrophes : la lumière. Dans le lac Biwa (Japon) comme à Petit-Saut, les méthanotrophes sont inhibées par une intensité lumineuse trop forte (Dumestre et al., 1999 ; Murase et Sugimoto, 2005).

À ce jour, il n'existe aucune donnée concernant les paramètres cinétiques de l'oxydation aérobie du CH_4 en milieu tropical. Or, la compréhension de l'oxydation du CH_4 est

essentielle pour expliquer les émissions de CH_4 puisqu'elle peut consommer plus de 80% du CH_4 produit dans les écosystèmes aquatiques (Reeburgh et al., 1993).

1.3.2 Mécanismes de transport

Le CH_4 est émis depuis la zone de méthanogénèse vers l'atmosphère par trois mécanismes : l'ébullition, la diffusion à l'interface air-eau et la diffusion à travers les plantes (figure 1.8).

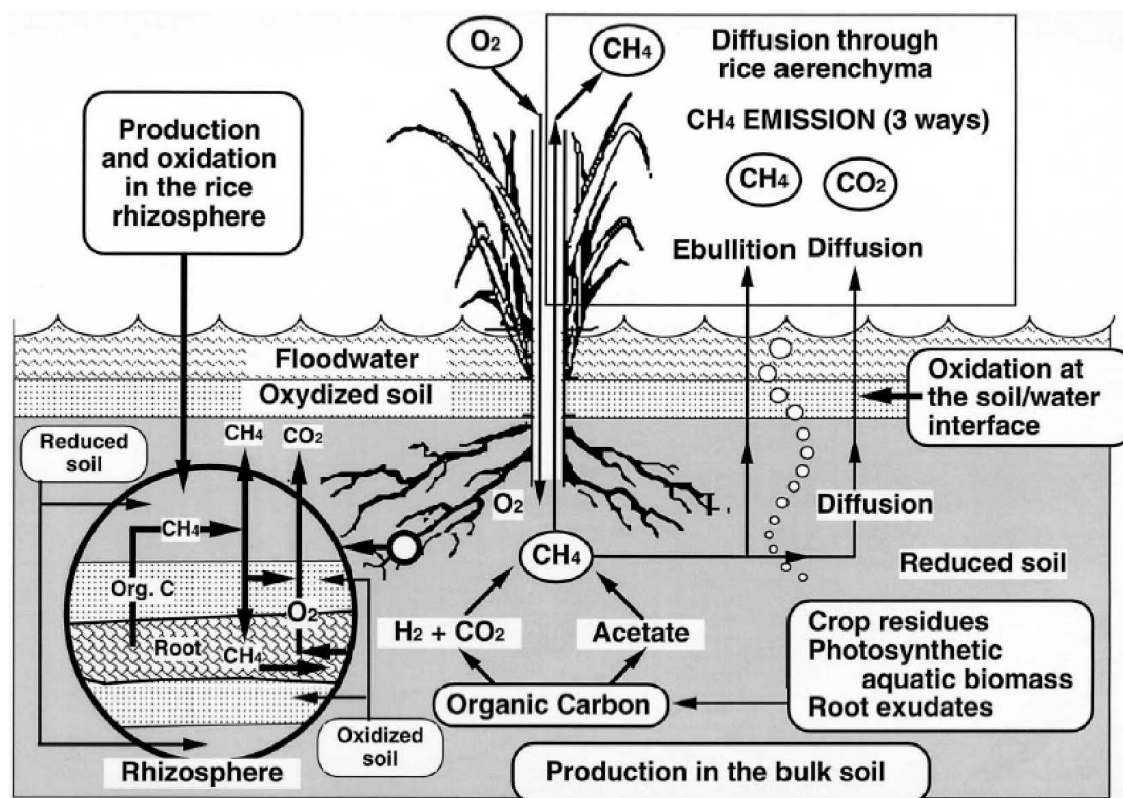


FIG. 1.8 – Mode de transport du CH_4 vers l'atmosphère : exemple des rizières (Le Mer et Roger, 2001)

L'ébullition est le résultat d'une remontée de bulles de gaz formées dans des conditions où les concentrations de CH_4 dépassent la solubilité. La production est alors plus élevée que la diffusion du CH_4 dans le sédiment et le CH_4 s'accumule dans les sédiments puis forme des bulles qui contiennent 50 à 90% (v/v) de CH_4 (Bartlett et al., 1988; Keller et Stallard, 1994). Ces bulles peuvent ensuite être déstabilisées (modification de la pression hydrostatique, remise en suspension des sédiments) et elles quittent le sédiment et traversent rapidement la colonne d'eau. Ce mode d'émission peut être prépondérant dans certains écosystèmes comme les plaines d'inondation amazoniennes, où 70 à 90% du CH_4

est émis dans l'atmosphère via l'ébullition (Bartlett et al., 1988 ; Devol et al., 1988 ; Crill et al., 1988 ; Richey et al., 1988). Ce mode de transport permet aux bulles de traverser la couche oxygène très rapidement ainsi le CH_4 n'est pas affecté par l'oxydation. L'ébullition est fortement dépendante de la profondeur d'eau au dessus du sédiment. En effet, la pression hydrostatique limite la formation de bulles en augmentant la solubilité du CH_4 . La profondeur limite de formation de bulles est en général autour de 10 m (Keller & Stallard, 1994).

Les flux diffusifs à l'interface air-eau pour les gaz peu solubles tel que le CO_2 , le CH_4 et l' O_2 dépendent principalement de 2 paramètres : le gradient de concentration entre l'air et l'eau et le coefficient d'échange. Les formulations mathématiques de ces paramètres seront détaillées dans les Sections 4.4 et 5.2. Le gradient de concentration entre l'air et l'eau est la différence entre la concentration dans l'eau (C_{CO_2}) et la concentration que devrait avoir l'eau si elle était à l'équilibre avec l'atmosphère (C_{eq}). C_{eq} dépend de la concentration atmosphérique et de la température de l'eau. La solubilité du CO_2 et des autres gaz peu solubles diminue quand la température augmente. Le flux de CO_2 , par exemple, est dirigé de la surface de l'écosystème aquatique vers l'atmosphère quand $C_{\text{CO}_2} > C_{eq}$. La magnitude du flux dépend de la différence de concentration : plus la différence est grande, plus le flux sera important. Le coefficient d'échange (k) a été déterminé dans de très nombreux écosystèmes aquatiques : océans, lacs, rivières, estuaires. D'un système à l'autre et à l'intérieur d'un seul système, k peut varier de 2 ordres de grandeur (Wanninkhof, 1992). Ces variations de k sont reliées à la turbulence à l'interface air-eau (Liss et Slater, 1974). Les facteurs faisant varier la turbulence dans la micro-couche de surface dans les environnements aquatiques sont les suivants :

- le vent à la surface des océans (Wanninkhof, 1992), des lacs (Cole et Caraco, 1998) et des rivières et des estuaires (Borges et al., 2004)
- le courant dans les rivières et les estuaires (O'Connor et Dobbins, 1958 ; Zappa et al., 2003 ; Borges et al., 2004)
- les vagues (Wolf, 2005) et les bulles qu'elles génèrent lors de leur déferlement (Asher et Wanninkhof, 1998)
- la pluie (Ho et al., 1997) dont l'effet n'a été quantifié qu'en laboratoire et en océan artificiel
- et les flux de chaleur qui sont à l'origine de mouvements de convection lors des phénomènes d'évaporation ou de condensation de l'eau (Liss et al., 1981 ; Ward et al., 2004).

Toutes ces études montrent que k augmente quand l'intensité des paramètres précédemment cités augmente. L'effet du vent à la surface des océans et des lacs est le paramètre le plus influent sur le coefficient d'échange (Wanninkhof, 1992 ; Cole et Caraco, 1998). Dans les rivières et les estuaires, les vitesses de courant accélèrent considérablement les échanges gazeux entre l'air et l'eau. A Petit-Saut, il conviendra donc de prendre en compte cette différence pour estimer les flux à la surface du lac et dans la rivière et l'estuaire à l'aval du barrage. De plus, en milieu tropical en saison humide, la pluie pourrait avoir un effet non-

négligeable sur les flux de CO_2 et de CH_4 vers l'atmosphère. Suite à l'étude de la relation entre le coefficient d'échange et le vent dans 3 estuaires européens, Borges et al. (2004) ont montré que ce type de relation est spécifique du site étudié. De ce fait, l'estimation précise des flux diffusifs par un écosystème aquatique requiert la connaissance du coefficient d'échange et de sa variabilité sur le site étudié. Dans le cadre de cette étude, l'estimation du coefficient d'échange sur le site de Petit-Saut semble d'autant plus primordial qu'il n'a jamais été étudié dans des environnements tropicaux (Voir section 4.4).

Le troisième mode de transport du CH_4 est le transport via les plantes dans les écosystèmes aquatiques végétalisés tels que les zones littorales des lacs, les rizières et les marécages (figure 1.8). Les plantes grâce à leur aerenchyme (cavités remplies d'air) agissent comme des conduites pour les échanges de CH_4 entre le sédiment et l'atmosphère (Neue et Roger, 1994). Le CH_4 des sédiments diffuse à travers les parois des racines dans l'aerenchyme de la plante puis rejoint l'atmosphère par diffusion par les micropores des feuilles de la plante. Ce mode de transport est donc passif, uniquement basé sur la diffusion moléculaire entre les différents milieux (Nouchi et al., 1994). Ce processus d'émission est largement dominant dans les rizières et les zones marécageuses puisqu'il serait responsable de 90% des émissions (Cicerone et Shetter, 1981 ; Schütz et al., 1989 ; Whiting and Chanton, 1992 ; Tyler et al., 1997). Le barrage de Petit-Saut n'étant pas colonisé par de la végétation aquatique, ce processus n'aura aucune influence sur les émissions par le barrage.

1.4 Conclusions

- Les émissions de CH_4 et CO_2 par **les zones humides tropicales et notamment les lacs sont assez peu documentées** (Bastviken et al., 2004 ; Sobek et al., 2005). Une première estimation des émissions par **les barrages à l'échelle globale** montre que ce **sont des sources significatives pour l'atmosphère, notamment sous les tropiques** (Saint-Louis et al., 2000).
- Les processus biogéochimiques majeurs liés aux émissions de CO_2 et de CH_4 sont :
 - les termes sources : **production en condition anoxique pour le CH_4 et à chaque étape de la dégradation de la matière organique pour le CO_2**
 - les termes puits dans la colonne d'eau : **l'oxydation aérobie du CH_4 qui dépend de la concentration en O_2 et la photosynthèse pour le CO_2 dont dépend la concentration en O_2**
 - les termes puits/source à l'interface air-eau : **puits pour le CO_2 et le CH_4 qui sont émis vers l'atmosphère et source pour l' O_2**
- Il n'existe que très peu de données sur ces processus en milieu tropical.

Chapitre 2

Description de l'étude et présentation de la retenue de Petit-Saut (Guyane Française)

2.1 Objectifs

- La démarche scientifique qui a conduit au développement du modèle couplé hydrodynamique–biogéochimie décrivant les émissions de gaz à effet de serre par le barrage de Petit-Saut est expliquée dans la première partie de ce chapitre.
- Ensuite, le déroulement de ce travail, partagé entre expérimentations en laboratoire, mesures sur le terrain et la modélisation est exposé.
- À la fin de ce chapitre, la retenue de Petit-Saut et le bassin versant du Sinnamary sont succinctement décrits.

2.2 Démarche scientifique

La présente étude est la troisième thèse concernant les émissions de gaz à effet de serre par le barrage de Petit-Saut. Ce programme, mené par le laboratoire d'Aérologie avec EDF, a débuté dès la mise en eau du barrage en 1994 par la thèse de C. Galy-Lacaux (1996) dont le but était de quantifier les émissions de CO_2 et de CH_4 par la retenue. Les principaux résultats obtenus au cours de ce travail seront détaillés dans la section 3.2. Brièvement il a été mis en évidence que les émissions par le barrage étaient significatives et qu'une large part de celles-ci avait lieu à l'aval des turbines. Trois ans après la mise en eau, les émissions de CH_4 à la surface du lac ont considérablement chuté. Cette forte décroissance des flux de CH_4 a été attribuée à la mise en place d'une communauté méthanotrophe aérobie dans la colonne d'eau du lac qui était responsable de l'oxydation du CH_4 en CO_2 . L'activité des méthanotrophes fut également mise en cause dans la désoxygénation des eaux à l'aval du barrage (Gosse et Grégoire, 1997). C'est à partir de ces différentes hypothèses que la thèse de J-F Dumestre (1998) a débuté en 1995. Cette étude du fonctionnement microbiologique de la retenue a notamment mis en évidence que l'activité des bactéries méthanotrophes étaient inhibées par la lumière. De ce fait, l'installation de la population méthanotrophique n'a été possible que suite à l'enfoncement de l'oxycline qui a isolé les méthanotrophes des fortes luminosités.

Le bilan des émissions par le barrage n'était connu que pour les 3 premières années ayant suivies la mise en eau. Les projections sur des échelles de temps plus longues (20 ans et 100 ans) n'avaient pu être faites qu'en considérant une décroissance exponentielle des émissions (calée sur les émissions d'un barrage ivoirien âgé de 20 ans) liée à la décroissance du stock de MO au fond de la retenue qui était supposée représenter la source majeure de carbone pour la retenue. La base de données de concentrations de CH_4 et de CO_2 dans le lac et à l'aval du barrage acquises depuis la mise en eau par le laboratoire Hydreco a permis, au début de cette étude, de dresser un bilan précis des émissions sur 10 ans (section 3.3).

Les processus majeurs qui ont été identifiés comme responsables de l'intensité des émissions de CO_2 et de CH_4 sont (1) la production de CO_2 et de CH_4 lors de la dégradation des sols et de la biomasse immergés, (2) l'oxydation du CH_4 à l'oxycline et (3) le coefficient d'échange à l'interface air-eau. Ils n'étaient peu ou pas documentés pour le barrage de Petit-Saut et ont été déterminés dans le cadre de cette étude.

L'intégration de l'ensemble de ces processus qui interagissent entre-eux pour aboutir aux flux nets de CO_2 et de CH_4 vers l'atmosphère n'est possible qu'à travers la modélisation. De plus, seul un modèle calé sur la base de données qui représente 10 ans de suivi, permettra ensuite de prédire les flux à long terme.

2.3 Expériences de laboratoire et de terrain

Les trois processus majeurs ont été étudiés sur le site de Petit-Saut par des expérimentations en microcosme et par des mesures directes sur le terrain.

- La production potentielle de CO_2 et de CH_4 par les sols et la biomasse immergées a été étudiée en incubant en condition anoxique des échantillons prélevés en forêt guyanaise autour du lac de Petit-Saut. Le matériel prélevé a été rapatrié en métropole et les incubations ont été suivies pendant un an. Les résultats seront présentés dans la section 4.2.
- Les vitesses d’oxydation aérobie du CH_4 dans la colonne d’eau du lac ont été déterminées à différentes concentrations en CH_4 pour obtenir les paramètres cinétiques de ce processus. Ces derniers nous permettent de calculer les quantités de CH_4 oxydé sur tous les niveaux de la colonne d’eau oxique. Ils ont été étudiés sur deux niveaux : à -3 m de profondeur et à l’oxicline. Leur détermination, rendue possible par la présence du laboratoire HYDRECO sur le site du barrage, correspond au prélèvement d’une vingtaine de flacons par niveau dans la colonne d’eau du lac et à leur incubation en condition oxique et à l’obscurité pendant une trentaine d’heures, après avoir injecté différentes quantités de CH_4 dans les flacons. Ils seront détaillés dans la section 4.3.
- Le coefficient d’échange à l’interface air-eau permet de calculer les flux diffusifs à partir des concentrations de surface. Il a été estimé directement sur le terrain par des mesures de flux diffusifs, de concentrations et de paramètres météorologiques lors de deux campagnes réalisées conjointement avec l’équipe d’HydroQuébec. Sa paramétrisation en fonction du vent et de la pluie est développée dans la section 4.4.

2.4 Calendrier des campagnes effectuées

De nombreux séjours en guyane ont été nécessaires pour appréhender la variabilité spatiale et temporelle de ces différents paramètres. Ils sont listés dans les tableaux 2.1 et 2.2. Pour tous les séjours à Petit-Saut, leurs noms n’apparaissent pas dans le tableau, mais tous les membres du personnel du Laboratoire HYDRECO nous ont apporté une aide précieuse pour toute la logistique sur le terrain et le laboratoire de chimie a été mis à notre disposition pour toutes les mesures réalisées sur place. Les données des campagnes au Brésil (Varzea de Curuai, barrages) qui sont listées dans le tableau 2.1 n’ont pas été exploitées par souci de conserver une homogénéité dans ce mémoire.

2.5 Le modèle

Le modèle qui a été développé au cours de cette étude est basé sur le modèle hydrodynamique SYMPHONIE 2002 développé initialement pour des applications en milieu océanique (Estournel et al., 2001 ; Auclair et al., 2001). Il a été adapté au cas du barrage de Petit-Saut à partir de février 2004. Les modules biogéochimiques développés dans le

Date	Objectifs	Participants
Octobre 2002 (2 semaines)	Mesures de concentrations dans les eaux et les sédiments d'une plaine d'inondation de l'Amazonie : Varzea de Curuai (Brésil)	F. Guérin et l'équipe IRD du LMTG
Mars 2003 (3 semaines)	Mesure de flux diffusifs et ébullitifs, de concentrations dans les eaux et de cinétiques d'oxydation du CH ₄ à Petit-Saut et sur la varzea de Curuai	G. Abril et F. Guérin et l'équipe IRD du LMTG
Mai 2003 (2 semaines)	Exercice d'intercomparaison de mesures de flux diffusifs de CH ₄ et de CO ₂ depuis le Sinnamary en amont du lac de Petit-Saut jusqu'à l'estuaire.	R. Delmas A. Grégoire F. Guérin A. Tremblay L. Varfalvy
Mai-Juin 2003 (1.5 mois)	Oxydation du CH ₄ sur le site de Petit-Saut : lac et à l'aval du barrage Concentrations et production de CH ₄ par les sédiments	F. Guérin
Juin-Juillet 2003 (2 semaines)	Mesure de flux diffusifs et ébullitifs, de concentrations dans les eaux et de cinétiques d'oxydation du CH ₄ sur la varzea de Curuai	F. Guérin et l'équipe IRD du LMTG
Novembre 2003 (1 mois)	Oxydation du CH ₄ sur le site de Petit-Saut : lac et à l'aval du barrage Concentrations et production de CH ₄ par les sédiments	F. Guérin

TAB. 2.1 – Liste des campagnes de terrain réalisées pendant cette étude entre Octobre 2002 et Novembre 2003

cadre de ce travail sont basés sur les trois processus principaux identifiés dans la section 2.3 et sur les données de production primaire de Vaquer et al. (1997).

Ce modèle doit permettre de proposer un bilan global, sur des échelles de temps plus ou moins longues, des émissions par flux diffusifs à la surface du lac et des quantités de carbone, sous forme de CO₂ et de CH₄, qui passent à travers les turbines mais aussi de mesurer l'importance de tel processus par rapport à tel autre dans le bilan de carbone du barrage. Outre son apport intrinsèque à la compréhension scientifique du fonctionnement global d'une retenue tropicale, l'objectif final est de développer un modèle opérationnel : cet outil doit permettre de réaliser des évaluations des émissions potentielles de Gaz à Effet de Serre (GES) par les retenues tropicales et servir notamment aux études d'impact de tous nouveaux barrages tropicaux en construction.

Date	Objectifs	Participants
Décembre 2003 (2 semaines)	Exercice d'intercomparaison de mesures de flux diffusifs de CH ₄ et de CO ₂ depuis le Sinnamary en amont du lac de Petit-Saut jusqu'à l'estuaire. Comparaison entre chambres flottantes et mesures micrométéorologiques pendant un cycle de 24h Mesures de flux ébullitifs Comparaison entre équilibrateur et mesures chromatographiques des concentrations en CH ₄ et CO ₂ dans l'eau Mesure de courantologie	G. Abril R. Delmas C. Delon A. Grégoire P. Gosse F. Guérin P. Marsaleix B. Matvienko M.A. dos Santos D. Serça A. Tremblay L. Varfalvy
Mai 2004 (1 mois)	Oxydation du CH ₄ sur le site de Petit-Saut : lac et à l'aval du barrage Concentrations et production de CH ₄ et de CO ₂ par les sédiments	F. Guérin
Novembre 2004 (2 semaines)	Mesures de flux diffusifs et de concentrations en CH ₄ et CO ₂ sur les lacs et à l'aval des retenues de Samuel et Balbina (Brésil)	B. Burban F. Guérin S. Richard
Décembre 2004 (2 semaines)	Mesure de flux diffusifs et ébullitifs, de concentrations dans les eaux et de cinétiques d'oxydation du CH ₄ sur la varzea de Curuai	F. Guérin et l'équipe IRD du LMTG

TAB. 2.2 – Liste des campagnes de terrain réalisées pendant cette étude entre Décembre 2003 et Décembre 2004

2.6 La retenue de Petit-Saut

2.6.1 Le réservoir

Petit-Saut est un réservoir hydroélectrique construit par le Centre National des Équipements Hydroélectriques d'Électricité De France (CNEH-EDF) en Guyane Française. Le barrage est situé dans la forêt tropicale sur le cours du fleuve Sinnamary à 60 km de l'embouchure de l'estuaire se jettant dans l'océan Atlantique (Fig. 2.1). Le bassin versant du fleuve Sinnamary couvre 5927 km² à Petit-Saut et environ 7000 km² jusqu'à l'océan Atlantique. Le fleuve Sinnamary prend sa source au centre de la Guyane, à 125 m d'altitude environ et s'écoule en direction du Nord vers l'océan sur environ 245 km. Comme l'ensemble de la Guyane, ce bassin présente des courbes hypsométriques sans hauts reliefs. De Granville (1994) a étudié ce relief, dit en forme de "demi-oranges", constitué par une succession de collines recouvertes d'une forêt dense de basse altitude. Le début du remplissage date de janvier 1994 et la cote maximum (35 m de fond) a été atteinte en juin 1995. Ceci correspond

2.6.2 Climatologie du bassin versant

Le régime climatologique de la Guyane est de type équatorial et profondément influencé par la proximité de l’océan. Ce climat peut être divisé en 4 saisons distinctes, suivant le cycle des pluies :

- une petite saison des pluies de mi-décembre à mi-février
- une petite saison sèche ou petit été de mi-février à mi-mars
- une grande saison des pluies de mi-mars à mi-juillet
- une grande saison sèche de mi-juillet à mi-décembre

Des variations inter-annuelles sont généralement observées autour de ce découpage théorique (Grimaldi & Huc, 1994). Les précipitations varient entre 2000 et 3000 mm par an sur la côte et sont supérieures à 3500 mm par an à l’intérieur du pays. Le bassin versant du Sinnamary reçoit en moyenne 2750 mm de pluies par an. La température de l’air ne montre pas de variations saisonnières et se maintient autour de 26 °C. La température de l’eau dans le lac est assez constante autour de 30 °C en surface et 25 °C au fond. L’humidité reste élevée et supérieure à 90% en moyenne. La Guyane est alternativement sous l’influence des Alizés de Nord-Est en saison des pluies et de Sud-Est en saison sèche. A l’intérieur des terres, les vitesses du vent peuvent être 5 fois plus faibles que celles mesurées en zone côtière. Des mesures réalisées par le Laboratoire d’Aérodynamique mettent en évidence une moyenne journalière d’environ 1.5 m.s⁻¹ à 10m au-dessus de la retenue de Petit-Saut.

2.6.3 Géologie, pédologie du bassin

Sous le couvert de cette région équatoriale humide, l’altération des minéraux conduit à la formation d’un sol ferrallitique, pauvre en silice et riche en hydroxyde de fer et d’aluminium formant une carapace latéritique. En surface la MO se minéralise rapidement. Malgré l’importance de la litière et de son renouvellement, elle ne s’accumule pas notablement. Elle fournit en abondance aux eaux de ruissellement de la MO réfractaire (acides fulviques...). Les fleuves en région tropicale humide charrient peu de particules. Sarrailh (1990) précise que l’érosion des sols sous couvert forestier est faible car l’énergie cinétique de la pluie est absorbée par la canopée et que les transports solides sont faibles. Par contre après défrichement ou activité humaine type orpaillage, l’activité érosive est importante.

2.6.4 Les sources de matière organique du réservoir

La forêt équatoriale ayant été laissée en l’état lors de la mise en eau du lac, un stock important de MO a été immergé. D’après l’IPCC (2001) le contenu en carbone d’un sol de forêt tropicale primaire tel que le sol guyanais serait de 123t(C).ha⁻¹. La biomasse épigée (feuilles, fruits, brindilles, troncs...) a été estimé à 149-181 t(C).ha⁻¹ avec une proportion de masse ligneuse de 95% (Hoff, 1993) (figure 2.2). La majorité des troncs est à ce jour encore debout, seuls les feuilles et les branches les plus fragiles ont chuté dans le lac (figure 2.3). Ceci correspond à une quantité totale de carbone immergé égale environ



FIG. 2.2 – Exemple de biomasse végétale et de sols immergés lors de la mise en eau du barrage

à 8820000 t(C). A ce stock vient s'ajouter de faibles apports de COP par le Sinnamary et ses affluents équivalent à un flux net de 3500 à 5000 tC par an (Richard, 1996), correspondant, en moyenne, à 1.4 à 0.6 mg(C).L⁻¹. Les apports de COD n'ont pas été mesurés mais représenteraient 50 000 t(C) par an (calcul basé sur des concentrations de COD de 5 mg.L⁻¹ ; Galy-Lacaux, 1996). Le fleuve Sinnamary apporte également du carbone sous forme de CO₂ à hauteur de 1 500 t(C) par an. Il sort du barrage 140 000 t(C) par an sous forme de CO₂ et CH₄.

Les apports autochtones de carbone par la PP du lac (picoplancton) ont été estimés pour la période 1994-1996. Elles seraient de l'ordre de 45 000 à 205 000 t(C) par an (Vaquer *et al.*, 1997). Une part importante du carbone de la retenue provient des bactéries hétérotrophes. Dumestre (1998) a estimé que 222.7 t(C bactérien) par an provenait du Sinnamary amont et le bassin versant. Dans la retenue, la production bactérienne hétérotrophe vaut 154 030 t(C) par an, répartie comme suit : 94 170 t(C).an⁻¹, 15 622 t(C).an⁻¹ et 44 165 t(C).an⁻¹ respectivement pour les bactéries hétérotrophes aérobies, les bactéries méthanotrophes à l'oxycline et les bactéries hétérotrophes anaérobies. A la sortie des turbines, il transite 372.3 t(C bactérien) par an. Le bilan n'a pas pu être fait pour les bactéries phototrophes vertes situées sous l'oxycline et pour les bactéries des sédiments. Ce stock de carbone immergé et les fortes températures ont favorisé une importante production de GES.



FIG. 2.3 – Troncs restant debout après la mise en eau

2.6.5 Le CH_4 et le CO_2 dans le barrage de Petit-Saut

Les concentrations et les flux de CH_4 et de CO_2 ont été suivies pendant les trois premières années après la mise en eau (Galy-Lacaux *et al.*, 1996; Galy-Lacaux, 1996; Galy-Lacaux *et al.*, 1997). Le maximum des émissions de CH_4 a été atteint en février 1995, puis celles-ci ont chuté brusquement du fait de la mise en place de bactéries méthanotrophes (Galy-Lacaux *et al.*, 1997). L'activité méthanotrophe n'a pu être active qu'à partir du moment où l'oxycline est devenue plus profonde que la zone euphotique, les bactéries étant inhibées par la lumière (Dumestre *et al.*, 1999a). Les cinétiques d'oxydation *in situ* à l'oxycline sont de l'ordre de 0.273 mg.L^{-1} (Dumestre *et al.*, 1999a et 1999b). Projetée sur 20 ans, les mesures de flux de carbone vers l'atmosphère seraient de l'ordre de 3 000 000 t(C) correspondant à 1/3 du stock initial de carbone immergé. Ce calcul est réalisé en considérant comme nul le flux diffusif de CH_4 cinq ans après le remplissage et un flux ébullitif constant 4 ans après le remplissage (Galy-Lacaux *et al.*, 1999).



FIG. 2.4 – Le seuil aérateur situé en aval des turbines du barrage de Petit-Saut.

Les GES formés dans la retenue sont évacués par les turbines dans le Sinnamary aval. Se pose alors le problème de la désoxygénation dans le Sinnamary aval, résultant de l'oxydation du CH_4 produit dans le réservoir. Un seuil à lame déversante a été construit dans le canal de sortie (Gosse, 1994 ; Dumestre, 1998) (figure 2.4). Opérationnel depuis mars 1995, le seuil permet de maintenir une concentration minimum en O_2 de 2 mg.L^{-1} dans le Sinnamary aval préservant la vie dans la rivière (Galy-Lacaux, 1996 ; Gosse & Grégoire, 1997). Le seuil permet un dégazage de 85% du CH_4 dissous dans les eaux turbinées (Galy-Lacaux *et al.*, 1997).

2.7 Conclusions et but de l'étude

Dans le cadre du développement du modèle prédictif pour le barrage de Petit-Saut, il faudra s'efforcer de :

- proposer un bilan de carbone aussi complet que possible de la retenue. C'est l'objet du chapitre suivant.
- déterminer les cinétiques des processus identifiés comme déterminants sur le bilan de carbone de la retenue. Ce travail est présenté dans le chapitre 4 et s'articule autour de trois parties :
 - la production de gaz biogéniques lors de la dégradation de sols et de végétaux en milieu aquatique et en conditions anoxiques
 - l'oxydation aérobie du CH_4 dans la colonne d'eau de la retenue
 - la paramétrisation du coefficient d'échange à l'interface air-eau du lac et de la rivière à l'aval du barrage

Le modèle développé à partir du modèle hydrodynamique SYMPHONIE 2002 et des modules biogéochimiques découlant des processus étudiés au chapitre 4 est présenté au chapitre 5.

Chapitre 3

Bilan de carbone du barrage de Petit-Saut

3.1 Objectifs

- La première partie de ce chapitre (Article 1) constitue une **synthèse des résultats** préalablement acquis lors de la thèse de C. Galy-Lacaux (Laboratoire d'Aérodynamique, Toulouse), basé sur 3 ans de mesure qui ont suivi la mise en eau du barrage de Petit-Saut. Au cours de ce travail, un modèle simplifié a été développé afin d'**extrapoler les émissions de CO₂ et CH₄ du barrage sur 20** (Galy-Lacaux et al., 1999) et 100 ans (Delmas et al., 2001). Ces émissions sur 100 ans ont ensuite été **comparées à celle obtenue par des centrales thermiques** (Delmas et al., 2001). Les estimations correspondantes sur 10 ans sont enfin comparées aux données acquises lors de la première campagne de mesure de flux diffusifs de CO₂ et de CH₄ à l'interface air-eau (mai 2003) réalisée, dans le cadre de ce travail, conjointement avec l'équipe d'HydroQuébec (A. Tremblay et L. Varvalvy) en mai 2003.
- Dans la seconde partie de ce chapitre (Article 2), le **bilan de carbone** de la retenue a été réalisé sur la base du **suivi mensuel des concentrations en CH₄, CO₂ et en carbone organique** depuis la mise en eau par le Laboratoire Hydreco (Guyane Française) ainsi que deux **campagnes (mai et décembre 2003) de mesure de flux diffusifs** (avec l'équipe d'HydroQuébec) et **ébullitifs** (avec l'équipe de M. A. dos Santos et B. Matvienko) et de concentration en CO₂, CH₄ et carbone organique **depuis la rivière Sinnamary en amont du lac de Petit-Saut jusqu'à l'estuaire**, 70 km en aval du barrage. Les mesures de flux diffusifs réalisées en aval du barrage de Petit-Saut sont les premières depuis la mise en eau. De plus, les estimations de flux diffusifs sur la base des concentrations de surface en CO₂ et CH₄ depuis la surface du lac n'ont pu être déterminées que grâce à la connaissance du coefficient d'échange spécifique sur le site (Article 4).

3.2 Long Term Greenhouse Gas Emissions from the Hydroelectric Reservoir of Petit Saut (French - Guiana) and Potential Impacts¹

RÉSUMÉ :

Cet article résume tout d'abord les résultats de mesures d'émissions de gaz à effet de serre par le réservoir de Petit-Saut obtenus au cours des trois premières années après la mise en eau (1994–1997). Les résultats obtenus au cours des trois premières années ont été extrapolés pour estimer l'évolution temporelle des émissions de méthane et le bilan de carbone sur une période de 10 ans. Les extrapolations ont été faites en utilisant le concept du potentiel radiatif global pour calculer les émissions cumulées de gaz à effet de serre sur 100 ans et pour les comparer avec les émissions potentielles par des centrales thermiques. Dans une seconde partie, nous avons analysé des nouvelles données issues d'un suivi sur le long terme (1994–2003) des concentrations de méthane dans la colonne d'eau du réservoir et des données de flux diffusifs récemment obtenues au cours d'une campagne de mesure en mai 2003. Ces données confirment les évolutions temporelles prédites par extrapolation à partir des 3 premières années de mesure. Ce jeu de données constitue une base de données unique qui sera utilisée pour le développement d'un modèle qui permettra de simuler la qualité des eaux et les émissions de gaz à effet de serre par les réservoirs tropicaux.

¹Ce chapitre fait l'objet d'une publication : R. Delmas, S. Richard, F. Guérin, G. Abril, C. Galy-Lacaux, C. Delon and A. Grégoire. Chap. 12, pp. 293–312. In : Greenhouse gases emissions from natural environments and hydroelectric reservoirs : fluxes and processes, A. Tremblay, L. Varfalvy, C. Roehm and M. Garneau (Eds) Springer-Verlag.

ABSTRACT :

This paper summarizes, in a first part, results of greenhouse gas emissions from the hydroelectric reservoir of Petit Saut in French Guiana obtained during the three first years after impoundment (1994-1997). Results from three years of measurements have been extrapolated to estimate trends in methane emissions and the carbon budget of the reservoir over a 20-year period. Extrapolations were made using the global warming potential concept to calculate cumulative greenhouse gas emissions at a 100-year time horizon and to compare these emissions to potential emissions from thermal alternatives. In a second part, we analyze new data from long term continuous observations (1994-2003) of methane concentrations in the reservoir and flux data obtained during a recent campaign in May 2003. These data confirm predicted trends and show some suitable adjustments. They constitute a unique data base which is used for the development of a model to simulate both water quality and greenhouse gas emissions from tropical artificial reservoirs.

Introduction

Over the two last decades increasing concentrations of greenhouse gases (GHG) in the atmosphere contributing to an enhanced greenhouse effect have become a major environmental issue. The main contributor to this effect is, by far, fossil fuel combustion. Until recently, it was believed that hydroelectric energy was a clean energy source compared to thermal energy production, with almost no impact on the greenhouse effect. The creation of artificial lakes modifies biosphere-atmosphere exchanges on a local scale. Carbon dioxide and methane are mostly produced from organic matter decomposition under anaerobic conditions, generating a source of greenhouse gases. From theoretical considerations Gagnon and Chamberland (1993), Svensson and Ericson (1993), and Rosa and Shaeffer (1994) suggested that artificial reservoirs could constitute an anthropogenic source of greenhouse gases. This was confirmed by the first flux measurements on boreal reservoirs (Kelly et al. 1994; Duchemin et al. 1995). More recently, Fearnside (1995) calculated that some tropical reservoirs may emit more greenhouse gases than thermal power plants of equivalent power output. Field measurements conducted on Petit Saut reservoir in French Guiana, since reservoir impoundment in 1994, confirmed that tropical reservoirs can be quite a significant source of both carbon dioxide (CO_2) and methane (CH_4) (Galy-Lacaux et al. 1997). Results presented in this last paper also highlighted the influence of methane produced within the reservoir on water quality showing that methane oxidation could be responsible for high oxygen depletion in the whole hydro system, including both the reservoir and the river downstream of the dam. A recent global scale assessment of GHG emissions from reservoirs (Saint-Louis et al. 2000), suggests that artificial reservoirs, whose total area is of the order of 1500000 km^2 , could be a major anthropogenic source of methane representing 64 MT.y^{-1} , 90% of emissions occurring from tropical latitudes. It is now recognized that artificial reservoirs are a GHG source, however, such global estimates are highly speculative since they rely on a very limited number of data sets. More work is clearly needed in order to better define the order of magnitude of this source and to compare it with emissions from other land surfaces, both natural (wetlands) and anthropogenic (rice paddy fields). In this paper we first review results from the literature dealing with emission trends over 20 years from the Petit Saut reservoir (Galy-Lacaux et al. 1999). We then calculate, on a 100-year time scale, the net GHG emissions from this reservoir and compare the results with GHG emissions from thermal alternatives (Delmas et al. 2001). These results allow some preliminary conclusions to be drawn about hydroelectric energy and greenhouse gas emissions. The regular measurements of chemical parameters of the reservoir water column between 1997 and 2002 allow for the evaluation of the accuracy of the comparison between hydroelectric and thermal energy production. A new program was launched at the beginning of 2003, in order to reduce uncertainties pertaining to this question. This program includes new observations and modeling of which the first recent results are presented in the last section of this chapter.

Experimental Site and Campaigns

The Petit Saut Reservoir

Petit Saut is a hydroelectric dam, built by Electricité de France (EDF), in the tropical forest of French Guiana on the Sinnamary river, some 60 km upstream of its outlet to the Atlantic ($5^{\circ} 03' N$, $53^{\circ} 02' W$) (Fig. 3.1) (Sissakian et al. 1997). Filling of the reservoir began in January 1994. The maximum depth of the reservoir (35 m) was reached in June 1995. This depth corresponds to the immersion of about 365 km^2 of primary forest with the creation of 105 km^2 of small islands (Huynh et al. 1996). The total amount of flooded biomass, including above-ground vegetation (170 T(C).ha^{-1}) and soil carbon (100 T(C).ha^{-1}) was around 10 million tons of carbon (Galy Lacaux et al. 1999). At maximum operating level the reservoir volume is close to 3500 million m^{-3} and the annual mean discharge of the Sinnamary river is $267 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. The average turnover time is estimated to be about six months. At Petit Saut four turbines provide maximum power of 115 MW (mega Watts). For this dam the ratio between installed capacity and inundated area is therefore 0.32 MW.km^2 corresponding to about 11.5 MW per MT of carbon flooded. This ratio is two times less than the average ratio for hydroelectric reservoirs of the Amazon region (excluding Balbina dam in Brazil). To solve the problems of deoxygenation observed in the downstream Sinnamary during the turbinning tests, resulting from oxidation of methane generated in the reservoir, a two-falls aerating weir was built in the plant outlet canal (Gosse et al. 1997). Operational since March 1995, the weir allows the power station to function continuously while guaranteeing a minimum dissolved oxygen concentration of 2 mg.L^{-1} in the downstream Sinnamary and preserving fish life in the river. The weir resulted in a strong degassing of dissolved methane with close to 80% of dissolved methane in turbinned water being released into the atmosphere at the weir level (Galy-Lacaux et al. 1997; Richard et al. 2004). Such a system is specific to the Petit Saut reservoir and is not present in other hydroelectric dams in South America.

Measurements

Diffusive and bubbling fluxes of CH_4 and CO_2 at the reservoir surface, dissolved gas concentrations (CH_4 , CO_2 and O_2) and profiles of physicochemical characteristics in the water column (conductivity, pH, redox potential and temperature) were measured during seven research campaigns carried out at Petit Saut between January 1994 and September 1997. An additional campaign was also conducted in 1995 on three reservoirs in the forested region of the southern Ivory Coast (Buyo, Taabo and Ayame), in order to investigate older reservoirs. Average characteristics of Petit Saut (water flow and residence time, type of vegetation) correspond well with those of Buyo reservoir, which started to be filled 15 years earlier (Galy-Lacaux et al. 1999; Richard et al., 2004). Diffusive fluxes (CH_4 , CO_2) were measured using floating static chambers. Fluxes were calculated from the slope of the regression line of gas concentration in the chamber as a function of time (Delmas et

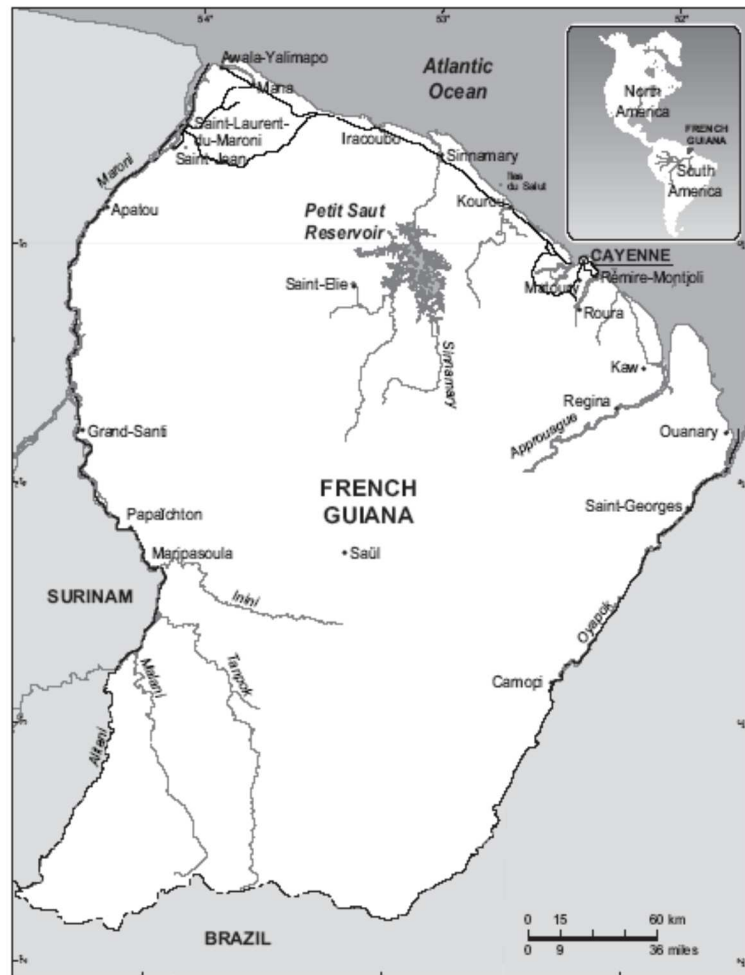


FIG. 3.1 – Map of the Petit-Saut reservoir located in South America-French Guiana.

al. 1992). Methane and carbon dioxide emission by bubbling were measured with a set of 12 inverted polyethylene funnels that only collect gas bubbles (Keller and Stallard, 1994). Degassing fluxes (CH_4 , CO_2) induced by the aerating weir were determined using the average concentration of dissolved gas in the reservoir water column and the daily total water flow calculated from the EDF hydrological budget. Dissolved gas concentrations were measured by the headspace technique in samples taken at various depths (MacKay and Shiu, 1981). Analyses of gas concentrations were performed by gas chromatography using a flame ionization detector for CH_4 and a thermal conductivity detector for CO_2 . Commercial standards of various concentrations adapted to the type of measurements were used for calibration. The reproducibility of the standards for each set of analysis was greater than 95%. In addition to dissolved CH_4 and CO_2 concentrations, probes were used to measure profiles of dissolved oxygen and other parameters (temperature, conductivity, redox potential) in the water column at each station of the reservoir. In order to follow the long term evolution of parameters, vertical profiles of dissolved oxygen and methane concentrations were regularly measured once or twice a month at a station located on the reservoir axis, at 20 km from the dam since the beginning of 1998. An additional experiment was conducted in May 2003 to monitor trace gas fluxes and dissolved gas concentrations in the whole hydro-system 8 years after the filling of the reservoir.

Results

Observed and Predicted Emissions Over 20 Years

Concentrations and Emission Trends

The assessment of trends in emissions is based on the evolution of methane concentrations observed over three and half years after impoundment and on data collected in the Buyo reservoir in the Ivory Coast. These data suggest an expression for the time dependence of the average dissolved methane concentration in the reservoir water column, over 20 years after impoundment :

$$C(t) = [10.5 + 3.5 \cos \frac{2\pi}{12}t] \exp^{-0.015t} \quad (3.1)$$

where $C(t)$ is dissolved methane concentration in mg.l^{-1} and t the time in months. The coefficient of decrease (0.015) is chosen to make the dissolved CH_4 concentration in Petit Saut reservoir, 17 years after impoundment, equal to the one measured at Buyo. The 10.5 and 3.5 mg.L^{-1} amplitude coefficients were calculated by adjustment to the first three years of data taken at Petit Saut. The cosine function, with a periodicity of 12 months, describes the variations of dissolved CH_4 concentrations related to annual fluctuations of the Sinnamary water flow. Expression 3.1 is shown in Fig. 3.2, together with 1994 to 1996 data from Petit Saut. A similar expression was calculated to describe the evolution of dissolved CO_2 , based on the relationship between CH_4 and CO_2 concentrations. The two parameters are linearly correlated with a regression coefficient $r = 0.92$, and a regression line expressed as (Galy-Lacaux et al. 1999) :

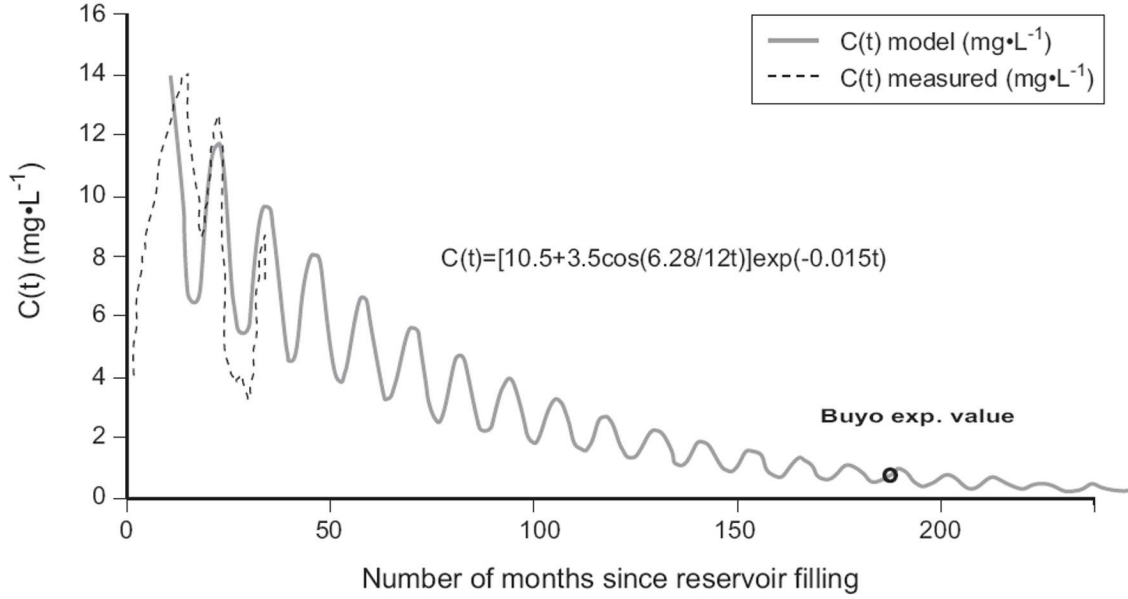


FIG. 3.2 – Modeled Variations of dissolved CH_4 concentrations in the Petit Saut reservoir over a twenty year period based on three first year of measurements and data from an older reservoir with similar characteristic, in Ivory Coast (Buyo).

$$[\text{CO}_2] = 6.11[\text{CH}_4] + 22.5 \quad (3.2)$$

Seasonal variations were shown to be linked to lake dynamics driven by rainfall variations (Galy Lacaux et al. 1999) according to the equation.

$$\frac{dC}{dt} = \frac{P - L - F}{V} - \frac{q_{in}C}{V} \quad (3.3)$$

C is the concentration of dissolved methane. The term $(P-F-L)$ represents the sum of vertical methane fluxes throughout the reservoir (production at sediment level, diffusion at the surface, and oxidation in the water column). If we assume that vertical methane fluxes $(P-F-L)$ do not vary dramatically over time; then Eq. 3.3 shows that temporal variations of methane concentrations are primarily determined by the reservoir inflow (q_{in}). The term $(q_{in}.C)/V$ introduces a dilution term directly proportional to q_{in} that explains most of the seasonal variations in the concentration of dissolved gases.

Greenhouse gas emissions from the Petit Saut reservoir result from three distinct processes : diffusion at the lake surface, bubbling in shallow zones (with water depth less than 10 m), and degassing of turbined water by the aerating weir.

Following a sharp increase immediately after the beginning of impoundment, the diffusive flux of methane at the lake surface dramatically decreased about one year later as a consequence of methanotrophic bacterial community development at the oxycline level. Bacteria were shown to be inhibited by light as long as the oxycline was very close to

the surface (Dumestre et al. 1999). As a consequence the methane concentrations between the surface and the oxycline are depleted compared with those observed in the anoxic epilimnion. The diffusive flux was maximum (up to $3 \text{ g.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$) within the first year of reservoir filling, then it rapidly decreased, due to methane oxidation at the oxycline level, down to values of the order of a few $\text{mg.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$. To extrapolate diffusive emissions over a 20-year period, we assign a sharp decrease in emission rates after the second year and a flux equal to zero 5 years after impoundment. The emissions decrease from 35 Gg (CH_4) during the first year after impoundment to zero 5 years later (Fig. 3.2). Emission from gas bubbles is difficult to assess since measurements are only available for the first and the fourth year after impounding. In 1994, bubbling emission from the whole reservoir was estimated, from a limited data set, to be in the order of $120 \text{ mg}(\text{CH}_4).\text{d}^{-1}$. In 1997, based on a significant number of measurements, the same estimate provides a value a factor of 10 lower ($12.7 \text{ mg}(\text{CH}_4).\text{d}^{-1}$). We do not have information on the long term evolution of methane emissions from gas bubbles by such reservoirs. However, results from the Gatun Lake in Panama (Keller and Stallard, 1994) suggest that this type of emission may persist over time.

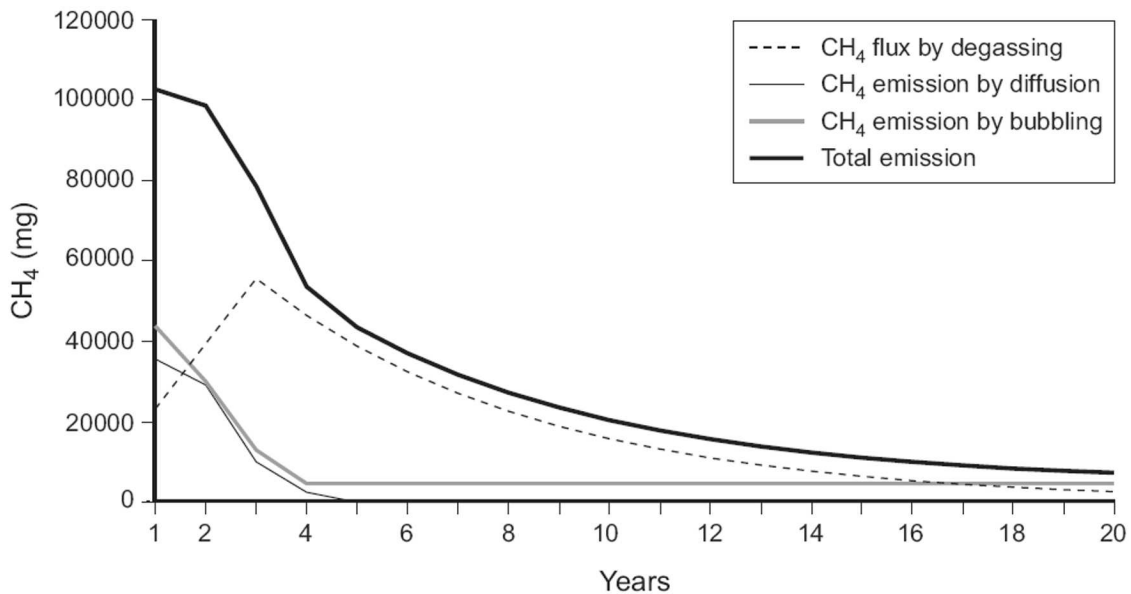


FIG. 3.3 – Estimated methane emission trends, over a twenty-year period, from the Petit Saut reservoir

Emission from water degassing downstream of the dam is the most important term of the global methane flux from this hydrological system. About 80% of dissolved methane in evacuated water is emitted into the atmosphere by water degassing downstream of the dam. This emission has taken place since March 1995, when an aerating weir was built in the plant outlet canal in order to eliminate methane from the water and, therefore, prevent the oxygen consumption by methane oxidation in the river (Gosse 1994; Gosse et al. 1997).

The remaining methane fraction is, for a major part, biologically oxidized along the river course (Galy-Lacaux et al. 1997; Richard et al. 2004). Methane concentrations higher than 3000 ppm were measured in the air plume produced by the water fall. Compared with the two other emission mechanisms, gas emission from water degassing only depends on the average dissolved methane concentration in the water column and on the water outflow. The assessment of long term variations of emission from degassing is therefore easier to quantify. The variation in degassing flux over 20 years, shown in Fig. 3.3, is calculated from the analytical algorithm representing the evolution of dissolved methane concentration over 20 years and from a theoretical variation of the Sinnamary river flow. The water degassing flux is clearly dominant in overall methane emission from the reservoir. This is a typical feature of reservoirs in comparison with natural lakes or wetlands. In the particular case of the Petit Saut reservoir, this flux takes place in the near downstream of the dam, due to the presence of the artificial overflow weir (Gosse et al. 1997). Waterfalls can be naturally present in the river courses of others reservoirs, and the efficiency for water degassing and aeration can be different. However, according to our results, the contribution of the two other emission types, i.e diffusion and bubbling, is important during the first three years after impoundment. This results in maximum total emissions of more than 80 Gg (CH₄).y⁻¹ for a reservoir of about 365 km² in which dense equatorial forest was flooded. The overall emission is reduced by a factor of 10 within a 20-year time frame; this figure is sustained by field measurements taken in similar old reservoirs.

The first estimate of carbon dioxide and methane emissions from the Petit Saut reservoir over a 20-year period relies on field measurements of the various fluxes taken at Petit Saut, and on extrapolations based on the temporal pattern of average dissolved methane concentrations established from Petit Saut and Ivory Coast data and on the relationship between methane and carbon dioxide. Diffusive and bubbling fluxes were measured during experimental campaigns at Petit Saut. CO₂ diffusive flux increased to up to 5 g(CO₂).m⁻².d⁻¹ after impoundment at the beginning of 1995 and then it showed seasonal variations related to dissolved gas concentrations driven by the lake dynamics. This flux did not display the same decrease as methane flux since CO₂ is not consumed by bacteria but only by photosynthesis in the euphotic layer. Profiles of dissolved CO₂ concentrations do not show any dramatic decrease in the surface layer as was the case in the CH₄ profiles. However, the net emission into the atmosphere depends directly on the difference in partial pressure between the water surface layer and the atmosphere and wind stress, and is obviously affected by concentration changes in water. Because of the limited set of measurements of CO₂ compared to CH₄, the long term evolution of average CO₂ concentration in water is deduced from the methane as the two parameters are linearly correlated with a regression coefficient $r = 0.92$ (see Eq. 3.2).

Two types of results were derived from the above considerations : a carbon balance of the reservoir 20 years after reservoir filling (Tab. 3.1) and a comparison between greenhouse gas emissions from the reservoir and from thermal alternatives.

Type of emissions	CH ₄ Gg CH ₄	CO ₂ Gg CO ₂	Released Carbon $\Sigma C = C\text{-CH}_4 + C\text{-CO}_2$ Gg C
Emission by diffusion	77 ± 10	4700 ± 1000	1300 ± 300
Emission by bubbling	166 ± 46	75 ± 15	145 ± 40
Outlet flux	450 ± 170	6500 ± 1000	2160 ± 400
Inlet flux	0	-1600 ± 340	-440 ± 90
Total	693 ± 226	9675 ± 2300	320 ± 800

TAB. 3.1 – Carbon balance of the hydroelectric reservoir of Petit Saut 20 years after reservoir filling.

Carbon Budget of the Reservoir

The carbon losses from the reservoir in the form of both CO₂ and CH₄ over 20 years are dominated by the outlet flux of dissolved gases (2160 ± 400 Gg (C)). The diffusive emission at the lake surface represents 1300 ± 300 Gg (C), whereas emission of gas bubbles is much less important (130 ± 35 Gg (C)). The inlet flux of dissolved CO₂ (440 ± 90 Gg (C)) must be deduced from the loss terms. The total carbon loss from the reservoir over 20 years, in the form of volatile carbonaceous species is estimated to be 3.2 Tg (C). We estimated the carbon pool from the total amount of organic matter submitted to decomposition in the Petit Saut reservoir to be 270 Mg(C).ha⁻¹, that is about 10 Tg (C) for the entire reservoir. The carbon loss calculated is about one third of the initial carbon pool and represents certainly the main part of the biodegradable fraction of the submerged organic matter. The remaining part corresponds to the lignin-containing fraction of tree trunks, big branches and roots which decomposes over tens to hundreds of years in anaerobic conditions (Junk and Nunes de Mello, 1987).

Comparison of GHG Emissions from the Reservoir and from Thermal Alternatives

The data base obtained from the measurements taken between 1994 and 1999 at Petit Saut was used to estimate the long term impact of a tropical reservoir on the additional greenhouse effect in comparison with thermal alternatives for electric energy production. Temporal variations of greenhouse gas emissions from the Petit Saut reservoir were estimated over a 100-year period. These emissions were calculated in equivalent CO₂ using the concept of GWP (Global Warming potential) as detailed in Delmas et al. (2001). These emissions are highest in the three first years after impoundment and then decrease exponentially following the Eq. 3.1 representing the time evolution of dissolved methane concentration in the reservoir. Cumulated emissions at the end of the period reach 42.3 MT CO_{2_{eq}}.

To calculate greenhouse gas emissions from equivalent (115 MW) thermal power plants, we used emissions factors of three greenhouse gases (CO₂, CH₄, N₂O) for oil, coal and natural gas combustion. Calculations are made over a period of 100 years with a methane GWP

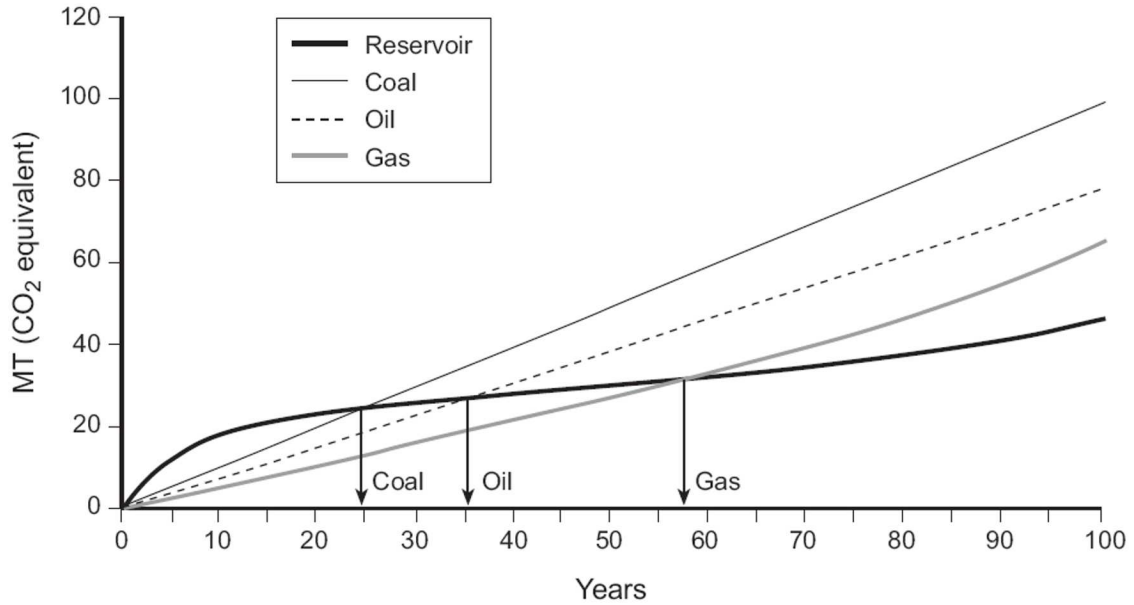


FIG. 3.4 – Comparison of cumulated GHG emission at a one hundred year time-scale, from the Petit Saut reservoir and of emission from equivalent (115 MW) thermal power plants (coal, oil, and gas).

varying with time and with a constant GWP value (290) for N₂O. Emissions are dominated by CO₂ for the three plant types, although significant contributions of nitrous oxide (12%) for coal combustion, and of methane (24%) for gas combustion are observed. As expected, the gas power plant (64.3 MT CO_{2_{eq}}) appears to be the cleanest in terms of greenhouse effect in comparison with oil (77.4) and coal (98.2) plants. The comparison between reservoir and thermal power plants is shown on Fig. 3.4. At 100 years, GHG emissions from the reservoir appear to be less than those of either type of thermal alternatives. The figure shows that, due to high emissions following impoundment, the reservoir is a greater emitter in the three first decades, and a smaller one during the last decades, as reservoir emissions decrease. According to these curves, the equivalence between the hydroelectric reservoir of Petit Saut and thermal power plants would occur after 25 years for coal, 35 years for oil, and 57 years for gas plants. Although uncertainties in these calculations are very large our results show that, in spite of a low ratio between energy produced and flooded area, GHG emissions from the Petit Saut reservoir after 100 years, are lower, but of the same order of magnitude as emissions from equivalent thermal alternatives.

Gross GHG emissions from the reservoir over its expected lifetime (100 years), are estimated at 42.3 MT (CO_{2_{eq}}) (Fig. 3.5). After 20 years, the emission trend adopted (constant and rather low emissions) is not sustained by observations and is thus subject to large uncertainties. Net reservoir GHG emission calculations that take into account natural emissions from soil and vegetation suppressed after impoundment (6.2-18.1 MT) will thus range between 24-36 of CO_{2_{eq}} with an average value of 30 MT of CO_{2_{eq}}. However, it is assumed that,

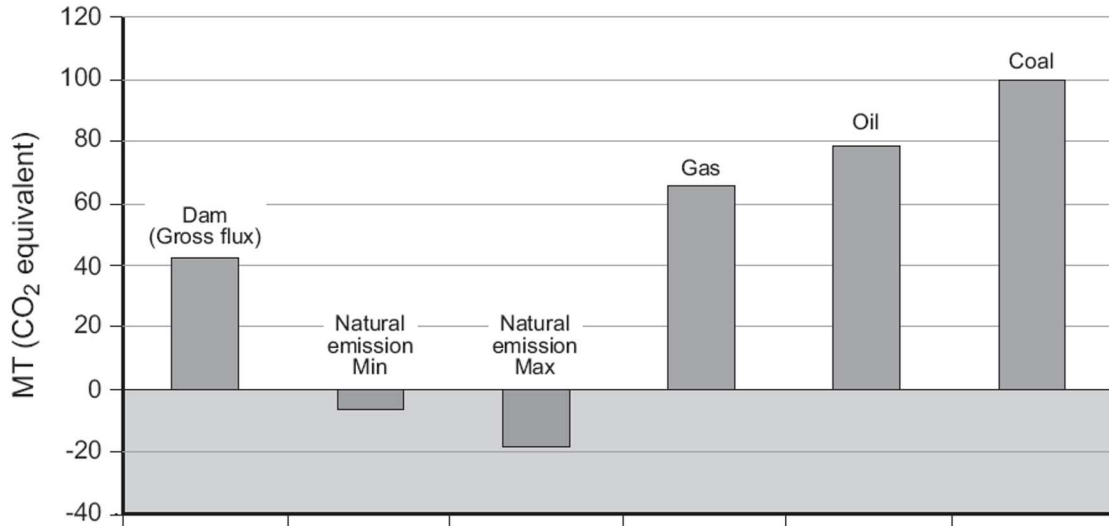


FIG. 3.5 – Comparison of greenhouse gas emissions on a one hundred year time-scale of Petit Saut reservoir of natural emissions from soils, and of emissions from thermal alternatives.

when comparisons between dam and thermal power plants are made dam energy production over the 100-year period is always highest corresponding to the nominal power of the station (115 MW). The installed capacity of a dam represents what would be generated if all turbines were operated year-round, during about 8700 h, with a maximum water level of the reservoir (35 m), and in the absence of the aerating weir. This would represent an energy production of about 1 TWh per year. Energy production under real conditions of functioning is regulated by energy demand and reservoir capability. However greenhouse gas emissions from the reservoir remains the same whatever the level of energy production, while emissions from thermal power plants follow its variations. If we assume that, on average over a long period, the energy production from the dam only corresponds to 50% of the installed capacity, this would reduce the emissions from corresponding thermal alternatives by a factor of two. The comparison between dam and thermal power plants must be based on net greenhouse gas emissions from the reservoir which are about 30 MT CO_{2eq}. With this figure, the average greenhouse gas emissions in equivalent CO₂ over a 100-year period are 0.60 kg.kWh⁻¹ for the dam, 0.77, 0.98, and 0.64 kg.kWh⁻¹ for oil, coal and gas power plants respectively.

In spite of large uncertainties linked to the extrapolations of emission trends over a 100-year period, it seems that a reservoir such as Petit Saut, where the ratio between installed capacity and inundated area is low, is equivalent or better in terms of greenhouse gas emissions than any thermal alternatives. Over a 100-year period GHG emission from the dam is estimated to be approximately the same as emission from a gas power plant and may be less than emissions from oil and coal plants.

Long Term Data and Recent Flux Measurements

Results presented in the previous sections have already been published (Delmas et al. 2001 ; Galy-Lacaux et al. 1997, 1999). In this section we examine new results of long term observations of methane profiles measured on a monthly basis between 1994 and 2003. We also use data from an experiment conducted in May 2003 to evaluate the fate of gas fluxes throughout the whole hydro-system, from the river upstream of the reservoir to the Sinnamary river mouth in the Atlantic, eight years after reservoir filling. These new data allow some comparisons to be made with predicted emissions previously published (Delmas et al. 2001).

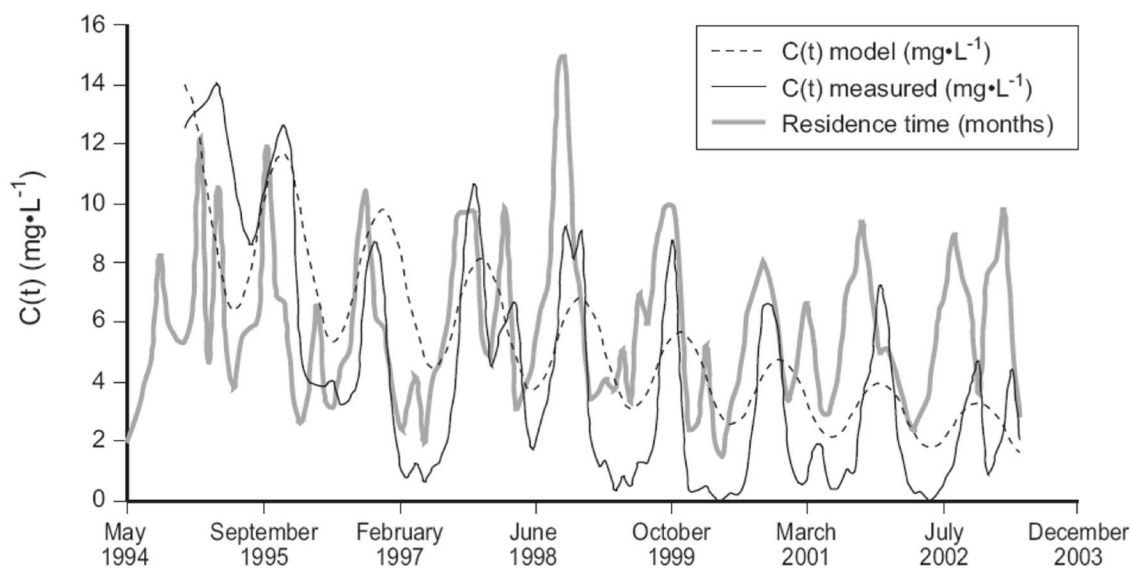


FIG. 3.6 – Evolutions of average methane concentrations in the water column and of water residence time in the reservoir calculated from the daily hydrologic budget of the reservoir, from 1995 to 2003, and comparison with model simulation

Changes in average methane concentrations in the water column and of water residence time in the reservoir from 1995 to 2003 are shown on Fig. 3.6 along with the modeled variations published several years earlier. The comparison between modeled and experimental concentrations shows that the expression correctly reproduces the mean trend. Seasonal variations are however underestimated. The decrease of methane in the reservoir is due to a reduction of the available biodegradable carbon pool initially immersed, while seasonal variations are linked to reservoir dynamics since water residence time is governed by rainfall pattern and water resource management as explained in Sect. 3.2. The water residence time is simply calculated on a monthly basis as the ratio of the reservoir volume to the outflow. This figure confirms the interpretation presented in Sect. 3.2 : an increase in the water outflow leads to a decrease in the residence time and is followed, within a month, by a decrease in methane concentration. The delayed correlation between water residence

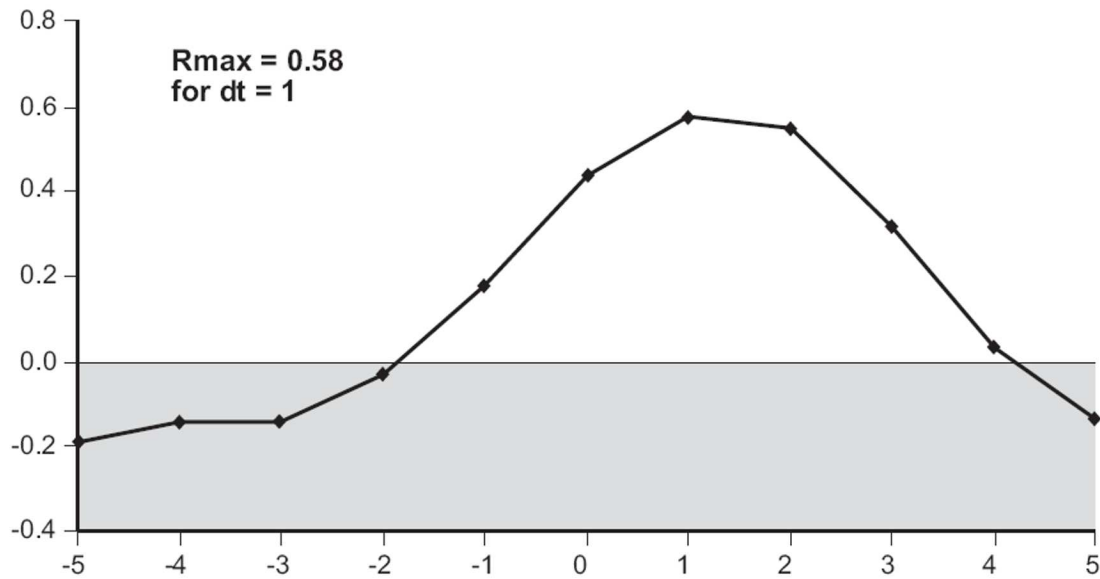


FIG. 3.7 – Delayed correlation between methane concentration and water residence time within the reservoir

time and methane concentration is maximum ($r = 0.58$) for $dt = 1$ month (Fig. 3.7). This occurs during the rainy season with significant differences from year to year according to rainfall variations; the sinusoidal variation is clearly a rough approximation of the reality, however, the methane trend over the 8 years of measurements is close to the modeled trend. Furthermore, it was shown in Richard et al. (2004) that using the sinusoidal function gives rather acceptable results for the methane fluxes from the dam with adequate values of monthly flow discharges. This sustains our previous extrapolation trends based on the modeled trend. However, the comparison between modeled and experimental concentrations of methane and flow discharges within the reservoir and at its outlet allows a more quantitative assessment of the three most important terms of the calculated carbon budget of the reservoir over 20 years (Tab. 3.1). These terms are the emissions of CH_4 and CO_2 by degassing at the dam outlet and the CO_2 emission by diffusion at the lake surface. Richard et al. (2004) showed that downstream emissions of CH_4 over the first 9 years were previously overestimated by probably one third in the previous long term GHG forecasts, due to the representativity of the sinusoidal function and a too schematic yearly profile of flow discharges. Although the CO_2/CH_4 ratio in the turbined water has become lower than previously selected (see Richard et al., 2004), there should not be an overestimation of more than 30% for the previous forecasts of downstream CO_2 emissions, as the May 2003 campaign reveals that in the downstream Sinnamary, there is a high level of CO_2 emissions to the atmosphere which can be linked to the degradation of non volatile compounds released by the dam. As the downstream GHG fluxes are dominant in the budget, it means that previously calculated greenhouse gas emissions from the reservoir over 100 years might be

some 20% lower than previously assessed. However, it appears that the CO₂ emission by diffusion at the lake surface might have been underestimated as it was still high in 2003.

Sites		CH ₄ Flux	N ₂ O Flux	CO ₂ Flux
		mean, (σ), n	mean, (σ), n	mean, (σ), n
		mg.m ⁻² .d ⁻¹	mg.m ⁻² .d ⁻¹	mg.m ⁻² .d ⁻¹
A	Petit-Saut Reservoir			
	All sites	87 (29) 53	3.7 (2.1) 53	4522 (1238) 83
	Flooded forest sites	121 (28) 20	3.7 (1.9) 20	5302 (106) 28
	Sites on Sinnamary river bed	66 (29) 33	3.7 (2.3) 33	4125 (3334) 5
	Sites with average wind speed ≤ 3 m.s ⁻¹	34 (10) 36	3.2 (2.2) 36	2943 (820) 57
	Sites with average wind speed ≥ 3 m.s ⁻¹	199 (68) 17	3.9 (2.1) 17	7985 (2157) 26
B	Sinnamary River			
	Upstream of the reservoir	6 (2) 2	3.2 (2.6) 2	13000 (459) 2
	Downstream of the reservoir			
	≤ 50 km	948 (264) 12	4.4 (2.3) 12	38020 (18835) 21
	Estuary	2 (3) 4	3.8 (0.6) 4	16625 (10350) 5

TAB. 3.2 – Results of Greenhouse gas flux measurements on the Petit Saut reservoir and the Sinnamary river in May 2003 (Courtesy from Louis Varflavy and Alain Tremblay, Hydro-Québec)

Flux data obtained in May 2003, and shown in Tab. 3.2, confirm that diffusive methane emissions at the surface are quite low (less than 100 mg(CH₄).m⁻².d⁻¹) while CO₂ fluxes remain significant (around 5000 mg.m⁻².d⁻¹). Flooded forest sites emit twice as much CH₄ as sites located on the Sinnamary river bed. Surface wind has a strong influence on diffusive flux to the atmosphere, fluxes increase by a factor of 2 for wind speeds greater than 3 m.s⁻¹. On the upstream river, CH₄ fluxes are very low (6 mg(CH₄).m⁻².d⁻¹) whereas CO₂ fluxes are two to three times higher than on the lake (4522 on the lake and 13000 mg(CO₂).m⁻².d⁻¹ on the upstream river). Downstream of the dam (*le* 50 km), fluxes are enhanced by a factor of 9 to 10 for both gases. N₂O fluxes remain constant in the whole system. We must note that chamber measurements on a water surface may underestimate diffusive emissions during high wind periods, because of the exclusion of natural turbulence at the air-water interface within the chamber, however, the turbulence in the water surface layer is little affected by the chamber (Kremer et al. 2003). This effect on average fluxes is difficult to quantify, since wind is generally very low except in the afternoon when thermal effects generate surface winds with velocity up to 8 m.s⁻¹. In addition rainfall also affects surface layer turbulence (by dissipation of rain drop kinetic energy) and, therefore, air-water gas exchanges (Ho et al. 1997). Flux measurements in the downstream section of the Sinnamary river confirm that gas release downstream of the dam remains an important source of GHG, at least for methane.

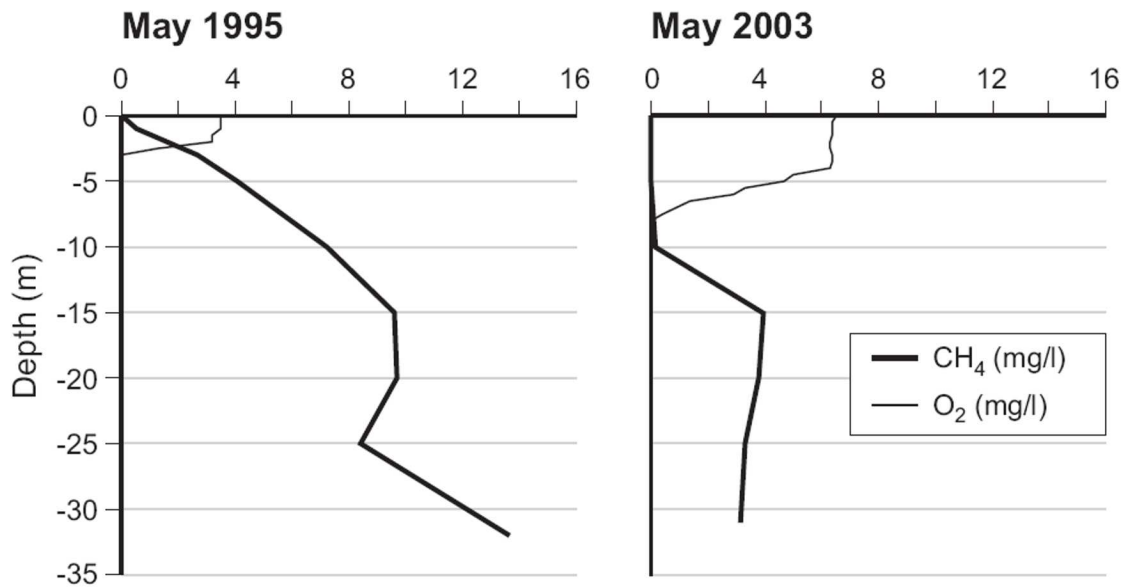


FIG. 3.8 – Examples of observed evolution of dissolved methane and oxygen profiles in the water column of the Petit Saut reservoir in May 1995 and May 2003.

Table 3.3 shows the carbon balance of the whole system in May 2003 including inlet fluxes of CO_2 and particulate (POC) and dissolved (DOC) organic carbon. The lake surface remains the main source of carbon to the atmosphere due to CO_2 fluxes from the water body (450 T(C).d^{-1}). Methane emissions by diffusion from the lake surface (24 T(C).d^{-1}) are almost the same as emissions occurring downstream of the dam including degassing at the aerating weir level and diffusion to the atmosphere along the river. Atmospheric concentrations greater than 1000 ppm were observed in the plume downwind of the aerating weir. We must note that at present, the weir is less efficient for degassing since it was lowered from 5 to 2 m height (65% now versus 80% when it was 5 m high). The total outlet flux of C from the reservoir to the atmosphere and the ocean remains, 10 years after impoundment, at least 4 times higher than the inlet flux of C from the river to the lake, since bubbling flux is missing. The inlet flux of carbon into the reservoir in this period of high waters is $153 \pm 31 \text{ T(C).d}^{-1}$ while the total outlet flux is $709 \pm 175 \text{ T(C).d}^{-1}$. This means that the reservoir is still a net source of carbon to the atmosphere. Without the dam, for an equivalent river length (120 km length and 100 m width), transfer of C to the atmosphere would be around 50 t(C).d^{-1} . That implies that the initial pool of C is still decomposing and participating in the flux to the atmosphere. Fluxes along the river course downstream of the dam are especially high since the water released through the turbines comes from the hypolimnion where CO_2 concentrations are enriched by diffusion from the sediment and organic matter degradation in the anoxic hypolimnion and at the oxic/anoxic interface. Downstream of the dam, the decomposition of organic matter is enhanced, therefore, a net carbon flux from the Sinnamary river catchments (7000 km^2 from the source to the ocean)

		Nature	T(C).d ⁻¹	Total T(C).d ⁻¹	σ
				Average T(C).d ⁻¹	
Inlet flux ²		TOC ¹	149	153	31
		CO ₂ ¹	4		
		CH ₄	≤ 0.1		
Outlet flux ³	Diffusive flux from the lake surface	CO ₂	450	474	131
		CH ₄	24		
	Degassing at the weir	CO ₂ (40%)	46	62	6
		CH ₄ (65%)	24		
	Diffusive flux from the downstream river	CO ₂	60	64	24
		CH ₄	4		
	Export to the estuary	CO ₂	40	109	14
CH ₄		1			
		TOC	54		
Total				709	175

TAB. 3.3 – Carbon balance of the whole system (Upstream river, Lake and downstream river) during the May 2003 campaign (high waters). Note that the bubbling flux is missing in this balance. A rough estimate based on a few measurements give 3.67 ± 0.15 t(C).d⁻¹.

¹Data from Richard and Horeau (1996) and from Galy-Lacaux (1996)

²Mean river discharge = $265 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

³Mean turbined water discharge = $125 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

to the coastal ocean is observed.

Conclusion and Perspectives

It is now recognized that hydroelectric reservoirs, and more generally all types of artificial reservoirs, are sources of greenhouse gases. Emissions are dominated by CO₂ at boreal and probably at temperate latitudes, whereas, at tropical latitudes, methane emission becomes significant. Concerning artificial reservoirs as a whole, a question remains open : what is the magnitude (even the order of magnitude) of the corresponding methane source? In addition, for any new construction project of a hydroelectric dam it is now necessary to predict more precisely the potential greenhouse gas production to correctly assess the carbon credits linked to the project. It is no longer believed that hydroelectricity is a clean energy, especially in the tropical regions where energy demand is rapidly increasing and potential sites for dam construction are still numerous. However, we should keep in mind that a case by case comparison is necessary since many tropical reservoirs emit very low GHG amounts (Tremblay and Lambert, 2004).

Future Initiatives

As it is not possible to carry out field studies everywhere in the world, we decided to start in 2003 a new program based on the development of a reservoir model including the hydrodynamic functioning and the carbon cycle. The model is schematically represented in Fig. 3.9. It will rely first on a 2D finite differences hydrodynamic model with atmospheric and hydrological forcing. This model called SYMPHONIE was developed for coastal oceanography applications and it is adapted to the reservoir, for more details see : Estournel et al. 2001 ; Auclair et al. 2001. Biogeochemical modules will be coupled to this model ; they will describe the potential capacity of the initial stock of organic matter (soil, above ground vegetation, trunks) sequestered during the reservoir filling and of the organic matter (POC, DOC) coming from the river catchments to produce carbon dioxide and methane. The methanogenic activity is determined by anoxic incubations. CH₄ and CO₂ produced by organic matter degradation in sediments (flooded forest, autochthonous and allochthonous organic matter) diffuse in the water column (K_z : turbulent diffusivity and F_1 : molecular diffusion). If methane concentrations are above methane solubility, CH₄ is emitted directly in the atmosphere by bubbling in low deep regions of the lake (F_4). Carbon dioxide and methane produced in the lake sustain a carbon turn-over including sedimentation of labile C via photosynthesis (Net Primary Production, NPP) and bacterial production (e.g. : methanotrophic activity). The methanotrophic activity will be parameterized thanks to laboratory experiment of methane oxidation. Oxidation rates are determined in laboratory experiments at variable methane concentrations on water samples taken from different depth (oxic epilimnion and oxic-anoxic interface) in order to calculate kinetic parameters (Michaelis-Menten). Oxygen necessary for methane oxidation is produced in the lake by photosynthesis or comes from exchanges with atmosphere. The remaining CH₄ and the additional CO₂ can reach the sub-surface (F_2). Gas transfer at the air-water interface (F_3) will be parameterized taking into account surface concentrations and wind speed at 10 m

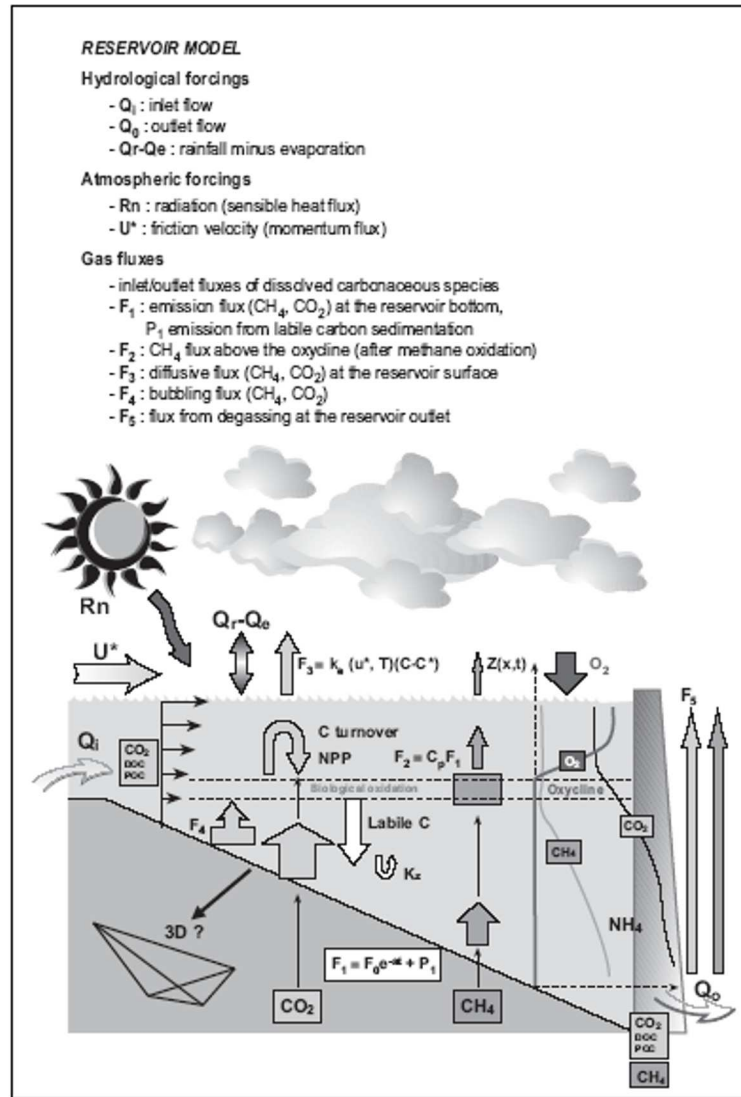


FIG. 3.9 – Schematic representation of a 2D reservoir model to simulate greenhouse gas emissions from a tropical reservoir.

above the lake surface. Water containing DOC, POC, CO₂ and CH₄ reach the estuary passing through turbines. The turbulence induced by the two-fall weir allow a large degassing of methane (65%) and carbon dioxide (40%) to the atmosphere (F₅). In a second step, these modules will be coupled to a 3D finite volume model in order to represent seasonal drawdown and subsequent changes in emissions from the reservoir. A series of new field campaigns is planned in order to derive appropriate parameterizations for modeling and establish the carbon balance of the reservoir 10 years after impoundment.

Acknowledgments

We are pleased to thank Philippe Gosse (EDF) for disclosing, calculating and writing the main differences between the CH₄ and CO₂ fluxes downstream of dam over the first 9 years and those previously forecast. Many thank also to Louis Varfalvy and Alain Tremblay (Hydro-Québec) for providing us the complete set of GHG flux measurement taken at Petit Saut during our last campaign in May 2003.

3.3 Carbon dioxide and methane emissions and the carbon budget of a 10-years old tropical reservoir (Petit-Saut, French Guiana)²

RÉSUMÉ :

Les émissions de dioxyde de carbone (CO₂) et de méthane (CH₄) du réservoir hydroélectrique de Petit-Saut (Rivière Sinnamary, Guyane Française) vers l'atmosphère ont été quantifiées sur 10 ans, depuis la mise en eau. Les flux diffusifs depuis la surface du réservoir ont été calculés à partir de mesures directes en 1994, 1995 et 2003 et à partir de mesures de surface. Les flux ébullitifs, qui n'ont lieu que dans des zones de faibles profondeurs (<10m), ont été interpolés à partir de mesures par entonnoir en 1994, 1997 et 2003. Le dégazage à la sortie de turbines à l'aval du barrage a été calculé à partir de la différence de concentrations en gaz dissous entre l'amont et l'aval du barrage et du débit turbiné. Les flux diffusifs depuis la rivière Sinnamary à l'aval du barrage ont été quantifiés par des mesures directes en 2003 et par le suivi des concentrations. Les émissions totales de carbone étaient 0.37 ± 0.01 MtC.y⁻¹ (CO₂ : 0.30 ± 0.02 ; CH₄ : 0.07 ± 0.01) pendant les trois premières années ayant suivies la mise en eau (1994–1996) puis ont diminuées pour atteindre 0.12 ± 0.01 MtC.y⁻¹ (CO₂ : 0.10 ± 0.01 ; CH₄ : 0.016 ± 0.006) depuis l'année 2000. En moyenne depuis 10 ans, 61% des émissions de CO₂ ont lieu sous forme de flux diffusifs à la surface du lac, 31% depuis l'estuaire, 7% par dégazage à la sortie des turbines et une fraction négligeable par ébullition. Les flux diffusifs et l'ébullition de CH₄ ont été prédominantes (40 et 44%, respectivement) uniquement la première année ayant suivie la mise en eau. Depuis 1995, le dégazage au niveau du seuil aérateur à l'aval des turbines est devenu la source principale de CH₄, correspondant à 70% des émissions totales de CH₄. En 2003, les apports de carbone par la rivière étaient équivalents aux exportations vers l'océan et étaient trois fois inférieurs au flux atmosphérique, ce qui suggère que 10 ans après la mise en eau, le stock de carbone terrestre immergé est toujours la principale source de gaz à effet de serre pour l'atmosphère. En 10 ans, environ 22% des 10MtC de carbone immergé a été émis vers l'atmosphère. Nos résultats confirment que les barrages tropicaux sont des sources non-négligeables de gaz à effet de serre et mettent en évidence l'importance de : (1) considérer toutes les voies d'émissions gazeuses, à l'amont comme à l'aval ; (2) prendre en compte l'âge du réservoir pour toute extrapolation à l'échelle globale.

²Ce chapitre fait l'objet d'une publication : G. Abril, F. Guérin, S. Richard, R. Delmas, C. Galy-Lacaux, P. Gosse, A. Tremblay, L. Varfalvy, M. A. dos Santos and B. Matvienko. *Global Biogeochemical Cycles*. DOI : 10.1029/2005GB002457

ABSTRACT :

The emissions of carbon dioxide (CO_2) and methane (CH_4) from the Petit Saut hydroelectric reservoir (Sinnamary River, French Guiana) to the atmosphere, were quantified for 10 years since impounding in 1994. Diffusive emissions from the reservoir surface were computed from direct flux measurements in 1994, 1995 and 2003 and from surface concentrations monitoring. Bubbling emissions, which occur only at water depths lower than 10 m, were interpolated from funnels measurements in 1994, 1997 and 2003. Degassing at the outlet of the dam downstream of the turbines was calculated from the difference in gas concentrations upstream and downstream of the dam and the turbined discharge. Diffusive emissions from the Sinnamary tidal river and estuary were quantified from direct flux measurements in 2003 and concentrations monitoring. Total carbon emissions were $0.37 \pm 0.01 \text{ MtC.y}^{-1}$ (CO_2 : 0.30 ± 0.02 ; CH_4 : 0.07 ± 0.01) the first 3 years after impounding (1994–1996) and then decreased to $0.12 \pm 0.01 \text{ MtC.y}^{-1}$ (CO_2 : 0.10 ± 0.01 ; CH_4 : 0.016 ± 0.006) since the year 2000. On average over the 10 years, 61% of the CO_2 emissions occurred by diffusion from the reservoir surface, 31% from the estuary, 7% by degassing at the outlet of the dam and a negligible fraction by bubbling. CH_4 diffusion and bubbling from the reservoir surface were predominant (respectively 40 and 44%) only the first year after impounding. Since 1995, degassing at an aerating weir downstream of the turbines has become the major pathway for CH_4 emissions, reaching 70% of the total CH_4 flux. In 2003, river carbon inputs were balanced by carbon outputs to the ocean and were about 3 times lower than the atmospheric flux, which suggests that 10 years after impounding, the flooded terrestrial carbon is still the predominant contributor to the gaseous emissions. In 10 years, about 22% of the 10MtC flooded was lost to the atmosphere. Our results confirm the significance of greenhouse gas emissions from tropical reservoir but stress the importance of : (1) considering all the gas pathways upstream and downstream of the dams ; (2) taking into account the reservoir age when upscaling emissions rates at the global scale.

Introduction

The atmospheric concentrations of the two major greenhouse gases, carbon dioxide and methane, have almost continuously risen since the beginning of the last century [Raynaud et al. 1993], meaning that their sources at the Earth surface have become much larger than their sinks [Houghton et al. 2001]. It is well established that fossil fuel combustion is by far the major contributor to the CO₂ increase in the atmosphere. By contrast, the increase in CH₄ is still partially understood today, since it is the cumulative result of numerous impacts of man activities that increase emissions from the Earth surface : rice cultivation, coal and gas mining, ruminants breeding, biomass burning and landfill spills [Cicerone and Oremland 1988].

In the last decade, artificial reservoirs have also been identified as significant CO₂ and CH₄ sources to the atmosphere [Rudd et al. 1993 ; Rosa and Schaeffer 1994 ; Duchemin et al. 1995 ; Galy-Lacaux et al. 1997 ; 1999 ; Delmas et al. 2001 ; Rosa et al. 2003 ; Soumis et al. 2004 ; Tremblay et al. 2004]. In the tropics, high temperatures and the flooding of large amounts of biomass, including primary forest, result to intense CO₂ and CH₄ production at reservoir bottoms [Fearnside 1995 ; Galy-Lacaux et al. 1997 ; 1999 ; Delmas et al. 2001 ; Rosa et al. 2003]. Tropical reservoirs emit CH₄ at rates often similar to Amazonian wetlands [Richey et al. 1988]. St Louis et al. [2000] have estimated that world artificial reservoirs could emit 64 MtCH₄.y⁻¹, 90% of the emissions occurring in the tropics. If true, this would increase previous CH₄ emission estimations from the Earth surface by 15 to 20% [Cicerone and Oremland 1988 ; Stern and Kauffman 1996]. This estimate is however based on a limited amount of measurements. Although they possibly play a significant role in the global CH₄ budget, few tropical reservoirs have been yet investigated in Panama [Keller and Stallard 1994], in Brazil [Matvienko et al. 2000 ; Rosa et al. 2003] and in French Guiana [Galy-Lacaux et al. 1997 ; 1999]. Furthermore, the succession of wet and dry seasons in the tropics induces large seasonal changes in gaseous emissions from reservoirs. These temporal variations on a single system are generally poorly constrained, although they might be very significant.

The major process responsible for the high CO₂ and CH₄ emissions from young reservoirs is the microbial decomposition of the flooded terrestrial organic matter (OM). This flooded OM is composed of soils, litters, trunks as well as leaves that generally fall into the water few months after flooding. Gaseous emissions are maximum the first 2 to 3 years after impounding and then slowly decrease with time [Kelly et al. 1997 ; Galy-Lacaux et al. 1999 ; St Louis et al. 2000 ; Rosa et al. 2003]. This shows that a more labile fraction of the flooded terrestrial OM is first rapidly lost, followed by a progressive decrease in quantity and bioavailability of the OM remaining at reservoirs bottoms. In addition, in old reservoirs, other sources of OM (river input and aquatic primary production) become significant for decomposition in reservoirs. Furthermore, the installation of an active population of methanotropic bacteria may take some time and CH₄ oxidation may become significant only several months after impounding [Galy-Lacaux et al. 1997 ; Dumestre et al. 1999].

Superimposed on this long term trend, gaseous emissions from hydroelectric reservoirs also show very large temporal variations with meteorological conditions (wind and rainfall) that change gas exchange rates and with river discharge that modifies the residence time of the waters. Long term monitoring of CO₂ and CH₄ concentrations and fluxes with a high frequency are necessary to apprehend this variability.

Among the few tropical reservoirs investigated yet, the Petit Saut system in French Guiana, flooded in 1994 constitutes an ideal case study. CO₂ and CH₄ fluxes were studied the first three years after impounding [Galy-Lacaux et al. 1997; 1999]. In addition, monitoring of concentrations has been performed at one central station in the reservoir (vertical profiles) and at two stations in the river downstream (surface) for 10 years now. In the present paper, we present recent flux measurements performed in 2003 together with a synthesis of monitoring data. This allows us the computation of a CO₂ and CH₄ emission budget integrated over 10 years. Furthermore, a net carbon budget of the overall system is proposed and compared to the quantity of flooded organic carbon.

Material and methods

Study site

The Petit Saut dam was constructed on the Sinnamary River in French Guiana 70 km upstream its mouth to the Atlantic Ocean (Fig. 3.10). The Sinnamary River has an average discharge of 260 m³.s⁻¹ with important seasonal and interannual variability. The reservoir started to be filled in January 1994 and covers 80 km of the Sinnamary River course. At its maximal level of 35 m (reached in July 1995), 360 km² of uncleared tropical forest were flooded (Fig. 3.10). Owing to the differences between high and low water levels, the average surface of the reservoir is 300 km². Average residence time of waters is \simeq 5 months. The reservoir water body is highly stratified with an oxic epilimnion and an anoxic hypolimnion, separated by a quasi permanent oxicleine located around 5–7 meters depths [Galy-Lacaux et al. 1999]. The reservoir outflow is located at 16 meters depths. However, a 20m height submerged wall was constructed 150 meters upstream the dam in order to mix the water column and increase the oxygen concentration in the turbinated water. Downstream of the dam, an aerating weir was constructed in February 1995 in order to optimize the degassing of methane in the turbinated flow and avoid problems of hypoxia due to methane oxidation in the river [Gosse et al. 1997; 2000]. Downstream of the weir, the Sinnamary River has an average depth of 3–4 meters and is influenced by the tide with an amplitude of 1.5 m. Salt intrusion starts however only at the river mouth, salinity at the limit of the coast being around 3–5. At this lower reach, the Sinnamary estuary is bordered by mangrove swamps [Fromard et al. 2004].

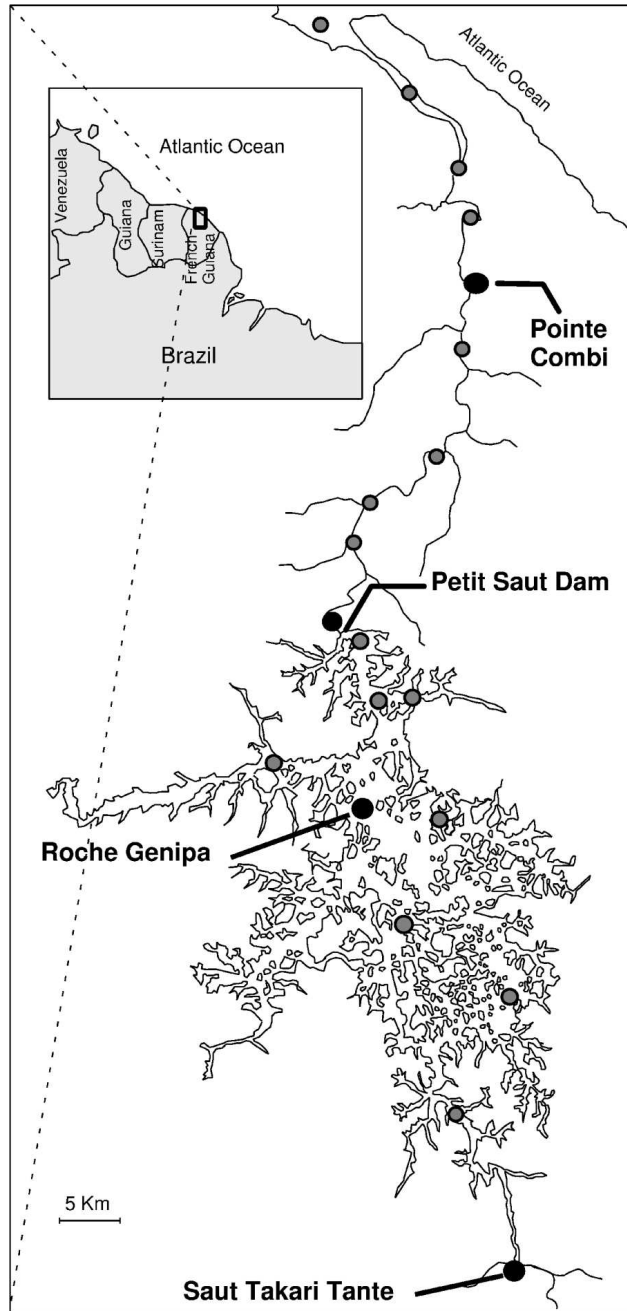


FIG. 3.10 – Map of the Petit-Saut reservoir and the Sinnamary River and estuary in French Guiana. Black dots are reference stations where water quality was monitored at different frequencies and CO_2 and CH_4 fluxes were measured in May and December 2003; Saut Takari Tante is located on the Sinnamary river upstream the influence of the reservoir; Roche Genipa is 20 km upstream the dam and representative of the reservoir water body at its maximum depth (35 m at high waters); the Petit Saut Dam station is located just downstream of the aerating weir; Pointe Combi is located on the Sinnamary River 40 km downstream of the dam. Grey dots are additional stations where CO_2 and CH_4 fluxes were measured in May and December 2003.

Monitoring of carbon and oxygen concentrations

Since impounding in 1994, oxygen, Total Alkalinity (TA), which at pH 5–6 is mainly HCO_3^- , total, dissolved and particulate organic carbon (TOC, DOC and POC), and dissolved CO_2 and CH_4 were monitored at different frequency and during different periods. The station Roche Genipa (Figure 3.10) was chosen after 2 years as the most representative station in the reservoir for average gas concentrations. At this site, the water column (depth 30 to 35 m) was sampled monthly every 5 meters from the surface to the bottom. Downstream of the reservoir, concentrations in surface waters were monitored at two stations on the Sinnamary river : one named Petit Saut Dam, located 0.8 km downstream of the dam and another one named Pointe Combi, located 40 km downstream of the dam (Figure 3.10). The measurements periods and number of data collected at each station are reported in Table 3.4. Basically, concentrations were measured at irregular intervals in 1994 and 1995 (from 3 to 10 times a year depending on parameters) and a more intensive monthly monitoring started in 1996 with few exceptions : no CO_2 data are available at station Roche Genipa for the year 2002 and TA was measured only since 1999 and not at the station 0.8 km downstream of the dam.

Petit-Saut Reservoir, Station Roche Génipa							
	Epilimnion			Hypolimnion			
	Average	range ¹	n	Average	range	n	measurement period
O ₂	159	1–265	1521	0	0	–	Jan 1994–Dec 2003
CH ₄	24	0.1–275	194	300	0.3–1300	483	Nov 1994–Dec 2003
CO ₂	140	4–773	105	475	157–1516	175	Jan 1997–Dec 2003 (except 2002)
TA	128	44–260	96	205	52–538	240	Jan 1999–Dec 2002
POC	128	19–755	266	43	4–238	515	Jan 1994–Dec 2002
DOC	430	242–603	166	475	178–987	414	June 1997–Dec 2002
Sinnamary River downstream of the dam							
	Immediately downstream			40 km downstream of station Pointe Combi			
	Average	range ¹	n	Average	range	n	measurement period
O ₂	203	43–256	138	130	31–206	226	Fev 1995–Dec 2002
CH ₄	73	8–371	190	37	0–293	185	Dec 1995–Dec 2003
CO ₂	359	127–674	77	324	43–674	78	Dec 1996–Dec 2003
TA	nm	nm	nm	139	66–290	60	Jan 1999–Dec 2002
POC	50	33–81	12	107	35–314	66	July 1998–Dec 2002
DOC	461	413–510	21	402	213–595	42	July 1998–Dec 2002

TAB. 3.4 – Carbon and oxygen concentrations (all in $\mu\text{mol.l}^{-1}$) measured in the Petit-Saut system since impounding. In the reservoir, reference station is Roche Genipa ; the epilimnion corresponds to samples at the surface and at 5 meters depth and the hypolimnion to samples each 5m from 10 to 35m depths. ¹In the epilimnion, the maximum carbon and minimum oxygen concentrations correspond to the first year after impounding. nm : not measured.

Oxygen was measured with a polarographic electrode calibrated at 100% saturation in water saturated air. TA was measured on 1.2 μm filtrates by the Gran titration method with 0.01N HCl. CO_2 was measured by a headspace technique in 120 ml vials (headspace volume 50 ml) followed by analysis with a gas chromatograph equipped with a thermal conductivity detector (GC-TCD). As described by Hope et al. [1995] this method is the most appropriate for acid, low ionic strength, organic rich waters as the case in Petit-Saut. CH_4 was measured using the headspace technique followed by analysis with a gas chromatograph equipped with a flame ionization detector (GC-FID). In December 2003, CO_2 and CH_4 concentrations were also measured in situ with an equilibrator [Abril et al., In Press (Annexe A)]. DOC was measured on filtrates through 0.7 μm , pre-rinsed, glass fiber filters using an OI Analytical 1010 analyser. The sample is acidified, purged with nitrogen to remove inorganic carbon, and oxidized with persulfate in a digestion vessel at 98 °C. The resultant carbon dioxide (CO_2) is measured by nondispersive infrared spectrometry. The POC concentrations were calculated as the difference between the TOC (unfiltered) and the DOC concentrations.

Measurements of diffusive gas fluxes using floating chambers

Two surveys were carried out in May and December 2003, respectively during the high and low water levels in the reservoir, with turbinated discharges of 145 and 115 $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ respectively. Intensive direct CO_2 and CH_4 diffusive fluxes were measured at different sites : the Sinnamary River upstream and downstream of the reservoir ; the estuary ; the open waters and the flooded forest in the reservoir (Figure 3.10). These direct measurements of diffusive fluxes were the first since the ones of Galy-Lacaux et al. [1997] in 1994 and 1995. In addition, in May 2003, diffusive fluxes were also measured in two natural sites for comparison : in a small confined march called Pri-Pri Yi-Yi and in the Kourou tidal river, which catchment is very similar to the one of the Sinnamary River. Fluxes were measured with three different floating chambers that were deployed simultaneously from a small boat that was left drifting during measurement to avoid creation of artificial turbulence. Two small chambers (volume : 16,5 L, surface : 0.2 m^2), connected to gas analyzers for CO_2 and CH_4 were deployed during 5 minutes, at least on triplicate at each site, but most of the time five times. CO_2 was detected with a Non Dispersive Infra Red analyzer (CIRAS-2SC, PP-system) and CH_4 with a Fourier Transformation Infra Red analyzer (GASMET DX-4010, Temet instruments). The gas analyzers were calibrated with certified CO_2 and CH_4 gas standards at the beginning of each cruise. In addition, the GASMET cell was purged and zero was checked with nitrogen every day. Fluxes were calculated from the slope of the partial pressure of the gas in the chambers versus time. Flux data were accepted or rejected according to the procedure described by Lambert and Fréchette [2004]. The third chamber was larger (volume : 30 L, surface : 0.2 m^2) and equipped with a rubber stopper that allowed gas sampling with a syringe and needle. This chamber was deployed during 30 min on the Sinnamary River and 60 min on the reservoir where fluxes are lower. Four

50ml gas samples were taken at regular intervals (every 10 or 20 minutes) in the chamber and immediately transferred to N₂-preflushed 10ml serum vials. The CH₄ contents of the gas samples were then analyzed by means of GC-FID after correction for dilution factor in the gas sampling vials of 5/6. Fluxes were calculated from the linear regression of gas content versus time ($R^2 > 0.85$, $n=4$).

Estimation of diffusive gas fluxes from concentrations

For most flux measurements, CO₂ and CH₄ concentrations in the surface water and in the atmosphere were also determined. This allowed the computation of the gas transfer velocity k , which was normalized to a Schmidt number of 600 [Wanninkhof 1992]. In addition, for all the fluxes, wind speed was measured at one meter height with a portable anemometer and was recalculated at 10m height using the formulation of Amorocho and DeVries [1980]. In addition, in December 2003, rainfall was measured with a meteorological station near the dam. These data were used to establish the relationships between k_{600} wind speed and rainfall for the reservoir [Gu erin et al., section 4.4]. These relationships were then combined to the average meteorological data recorded since January 2003 to calculate a value of k_{600} representative for the average conditions in Petit Saut. This k_{600} value was finally applied to the surface concentrations monitored monthly since impounding at station Roche Genipa in order to reconstruct the long term CO₂ and CH₄ fluxes from the reservoir. Finally, the annual diffusive fluxes were calculated using a reservoir surface defined as a linear function of the maximum water level : 360km² for a water level of 35m and 260km² for a water level of 30m.

Measurements of bubbling fluxes

In addition to the funnel measurement by Galy-Lacaux et al [1999] in 1994 ($n = 35$) and 1997 (134), bubbling fluxes were measured on 5 occasions in December 2003 at the same shallow stations. At a given depth of the water column, lines of 5 funnels of 0.7 m diameter each, were deployed during approximately 10 hours [Rosa et al. 2003]. The gas was collected in waterfilled glass bottles connected to the funnels. The gas volume was recorded and the CH₄ and CO₂ concentrations were determined by GC analysis in the laboratory.

Results and discussion

Distributions of oxygen and carbon species in the reservoir

Depth profiles in the reservoir

Figure 3.11 shows classical distribution of oxygen and carbon species in the water column of the reservoir at station Roche Genipa during the dry and the wet seasons. The decomposition of organic matter in anoxic conditions at the reservoir bottom (flooded soil,

leaves and sedimentary material) leads to high concentrations of CO_2 and CH_4 in the hypolimnion (Figure 3.11B,C). Concentrations are highest during the dry period (November), when residence time of water is longer. During the dry period, CO_2/CH_4 ratios are close to one in the hypolimnion (Figure 3.11B,C), which reveals the predominance of methanogenesis. By contrast, during the wet season, CO_2 becomes much higher than CH_4 , owing to important inputs from the watershed. At the oxicleine, methane oxidation consumes a large part of the CH_4 diffusing upward [Dumestre et al. 1999], resulting to much lower concentrations at the water surface. This illustrates the major role played by methanotrophic bacteria in regulating the diffusive CH_4 flux from the reservoir surface [Richard et al. 2004]. Similarly, CO_2 is consumed by primary production in the epilimnion. Phytoplankton and phototrophic bacterioplankton (anaerobic green bacteria located just below the oxicleine and revealed by the presence of bacteriochlorophyll) are the main primary producers in Petit Saut [Vaquer et al. 1997; Dumestre et al. 1999]. Primary production is also reflected by the vertical distribution of POC in figure 3.11F which shows a maximum in the epilimnion, particularly pronounced in november when CO_2 was minimum at the water surface (Figure 3.11B). The distribution of TA (Figure 3.11D) also shows an increase with depth during the dry season, which can be attributed to the occurrence of Iron reduction in the anoxic hypolimnion [Richard et al. 2000; Peretyazhko et al. 2005].

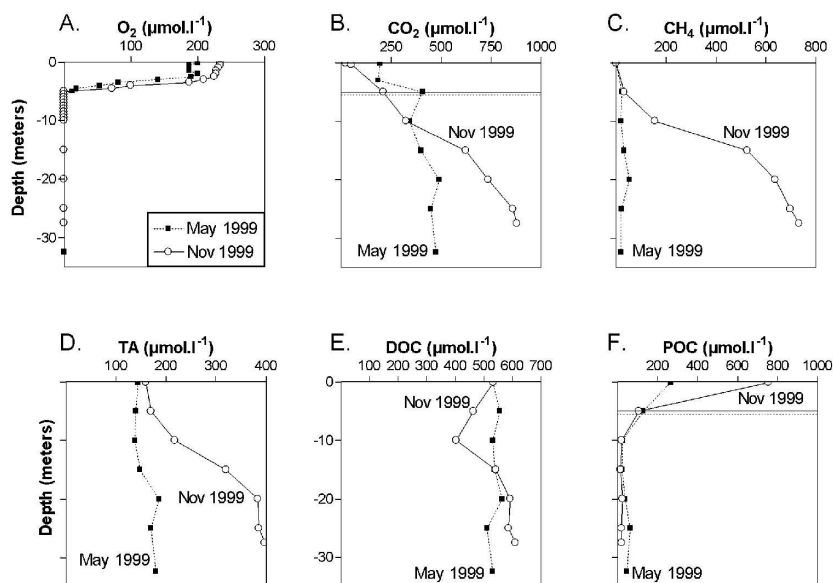


FIG. 3.11 – Examples of vertical profiles of : A : oxygen, B : carbon dioxide, C : methane, D : Total Alkalinity (TA, mostly HCO_3^-), D : Dissolved organic carbon (DOC); E : Particulate Organic Carbon (POC) at the reference station Roche Genipa measured in May 1999 (high waters, full squares) and Nov. 1999 (low water, open circles).

DOC concentrations are naturally high in the Sinnamary River and Petit Saut reservoir,

due to the contribution of humic substances leaching from forest soils [Richard et al. 2000]. This high DOC background often masks some small changes due to internal biogeochemical processes in the reservoir. However, during the dry season, a significant trend can often be observed as illustrated by the November DOC profile in figure 3.11E. A first DOC maximum occurs at the surface and is presumably related to the concomitant high POC values and high primary production. Intense releases of DOC during phytoplankton blooms have been reported in the ocean [Meon and Kirchman, 2001] and in reservoirs [Mash et al. 2004]. A second DOC maximum is located in the anoxic hypolimnion and suggests a source at the reservoir bottom. Indeed, hydrolysis and fermentation during anaerobic decomposition of organic matter is known to produce DOC compounds that are not easily consumed by bacteria in anoxic conditions [Alperin et al. 1994; Kristensen et al. 1995]. Through this process, the transport of DOC from the anoxic hypolimnion could fuel aerobic respiration and photooxidation in the epilimnion and in the estuary.

Downstream concentrations

Because of the presence of the submerged wall, the water column gets mixed before passing through the turbines. The average oxygen concentration is $159\mu\text{mol.l}^{-1}$ in the epilimnion (table 3.4) and $30\mu\text{mol.l}^{-1}$ in the turbined water [Gosse et al. 2005]. This corresponds to a contribution of 18% of the epilimnion and 82% of the hypolimnion to the turbined water. This mixing ratio is consistent with the relative contribution of the epilimnion (6-7 meters) to the whole water column at the reservoir maximum depth (30-35 meters). When meeting more oxygen at the dam outlet (aerating weir and bottom gates), drastic changes of the chemical composition of the water occur due to two major processes : gas exchange and oxidation of reduced compounds. This can be seen in table 3.4, where concentrations in the Petit Saut reservoir are compared with those in the Sinnamary river 0.8 km and 40 km downstream of the dam (Station Pointe Combi). When passing over the weir, waters lose a large fraction of their CO_2 and CH_4 and get reoxygenated. Fe^{2+} concentrations also rapidly decrease to nearly zero at the station Pointe Combi [Richard et al. 2000]. This Fe-oxidation, is accompanied by a decrease in TA from the reservoir to station Pointe Combi (Table 3.4).

Long term change in average water column concentrations in the reservoir

Figure 3.12 shows how depth-integrated gas concentrations in the reservoir and the oxicle depth have varied at station Roche Genipa since impounding. The first trend is a net decrease in CO_2 and CH_4 concentrations and in the oxicle depth during the first 3 to 4 years after impounding (until 1997-1998). This trend had been predicted by Galy-Lacaux et al. [1999] and Delmas et al. [2001] when they extrapolated measurements during the first 2 years to respectively 20 and 100 years. After the year 1998, gas concentrations and the oxicle depth stabilized or decreased much more slowly. Gas concentrations followed a seasonal cycle well correlated with the water residence time, which confirms that the major gas source is located at the reservoir bottom (flooded soil, leaves and sedimentary material). The year 2000 was particularly wet and the whole reservoir water body became exceptionally oxygenated with very low CH_4 concentrations during 3 months. Such mixing

events are however uncommon and the oxicleine generally remains in place even during the wet seasons.

CO₂ and CH₄ atmospheric fluxes

As described in earlier studies [Galy-Lacaux et al. 1997 ; 1999] gaseous emissions from the Petit-Saut system occur through four different pathways : (1) the diffusive flux from the reservoir surface (2) the bubbling flux, which is restricted to the shallowest (<10 m depth) areas of the reservoir ; (3) the degassing at the aerating weir immediately downstream of the dam ; (4) the diffusive flux from the Sinnamary River downstream of the dam.

Diffusive fluxes measured with floating chambers

Diffusive fluxes measured with the floating chambers in May and December 2003 ranged between 14 ± 3 and 131 ± 116 mmol.m⁻².d⁻¹ for CO₂ and between 2.7 ± 1.6 and 7.7 ± 8.8 mmol.m⁻².d⁻¹ for CH₄ (Table 3.5). Fluxes were significantly lower in flooded forest sites than in open waters. This was not due to lower concentrations in the flooded forest waters but rather to lower wind speeds and lower gas transfer velocities during measurements. Wind speed and rainfall are highly variable daily at the Petit-Saut and much more windy and rainy events had been sampled in open waters than in flooded forest. When comparing these chamber measurements with those of Galy-Lacaux et al. [1997], the CO₂ fluxes were the same order of magnitude in 2003 and in 1994-1995 (125 ± 83 mmol.m⁻².d⁻¹). By contrast, CH₄ diffusive fluxes have decrease by one order of magnitude compared to the 1994-1995 period (51 ± 78 mmol.m⁻².d⁻¹).

		CO ₂ flux			CH ₄ flux		
		mmol.m ² .d ⁻¹	SD	n	mmol.m ² .d ⁻¹	SD	n
Reservoir (surface 300 km ²)							
Flooded forest	May 2003	57	28	16	3.1	2.3	12
	Dec 2003	14	3	4	–	–	–
Open waters	May 2003	133	116	67	7.7	8.8	32
	Dec 2003	131	110	98	2.7	1.6	22
Sinnamary River							
Upstream of the reservoir	May 2003	461	288	3	0.48		1
	Dec 2003	30		1	–	–	–
<40km downstream of the reservoir (Surface 4 km ²)	May 2003	1003	574	21	59.3	25.3	12
	Dec 2003	928	370	20	123.3	60.8	16
>40km downstream of the reservoir (Surface 17 km ²)	May 2003	704	436	14	0.6	0.4	9
	Dec 2003	750	317	13	2.6	1.0	5

TAB. 3.5 – Diffusive fluxes measured with floating chambers in the Petit-Saut reservoir and in the Sinnamary River downstream in May and December 2003.

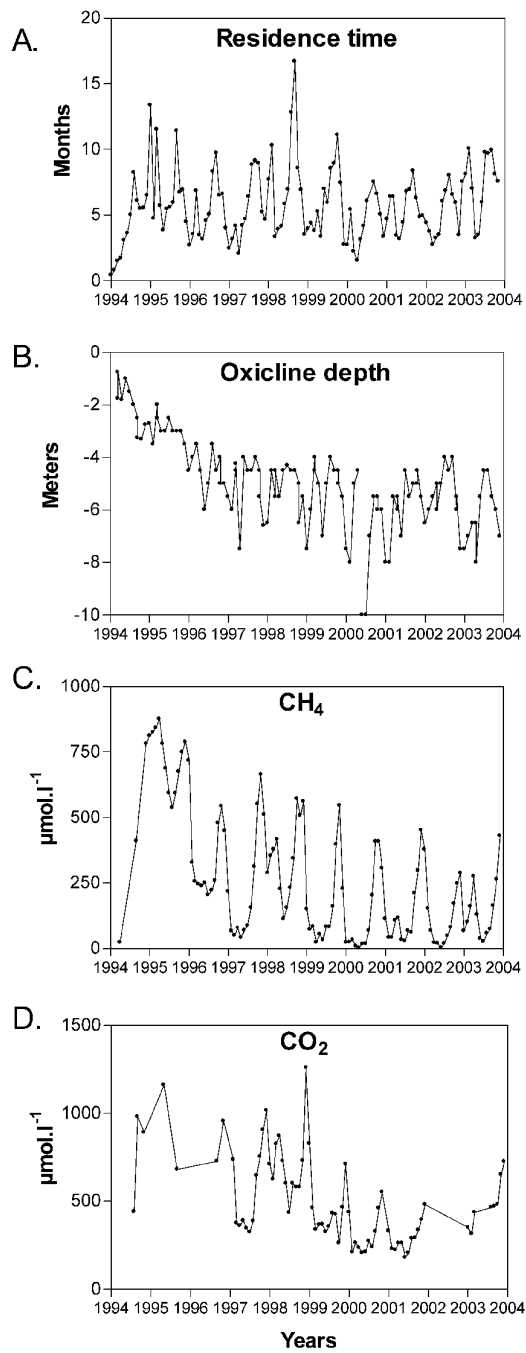


FIG. 3.12 – Temporal changes in depth-integrated gas concentrations in the reservoir at station Roche Genipa since impounding in 1994. A : average residence time of water in the reservoir ; B : depth of the oxicleine (in May 2003, the whole water column was oxygenated) ; C : methane concentrations ; D : carbon dioxide concentrations.

Diffusive fluxes calculated from concentrations

On the reservoir, the k_{600} dependence to wind speed matched well the formulation of Cole and Caraco [1998] for lakes [Guérin et al. Sec. 4.4]. An additional contribution of rainfall to k_{600} , which matched the formulation of Ho et al. [1997], could also be calculated. The k_{600} computed with one year meteorological average data was 3.3 cm.h^{-1} , for a wind speed of 1.7 m.s^{-1} and a rainfall of 0.4 mm.h^{-1} . In Table 3.6, we show how representative is the station Roche Genipa for the whole reservoir and we compare measured and calculated fluxes. During the chamber flux measurements, the CO_2 and CH_4 surface concentrations were slightly lower at station Roche Genipa than at all stations in the reservoir. This discrepancy was due to much higher concentration (CO_2 up to $198 \mu\text{mol.l}^{-1}$ and CH_4 up to $21 \mu\text{mol.l}^{-1}$) in only two flooded forest sites. When comparing chamber fluxes at Roche Genipa and at all stations on the reservoir, there was no significant ($p > 0.05$) difference for CO_2 . By contrast, CH_4 fluxes were significantly lower ($p < 0.001$) at Roche Genipa by a factor 1.8. This discrepancy could partly be explained by the lower wind speed and lower k_{600} during measurements at Roche Genipa. Station Roche Genipa is thus well representative of the reservoir average for CO_2 flux but tend to underestimate the CH_4 flux by about 50%, according to table 3.6 and after a normalization to the same k_{600} . At station Roche Genipa, for the year 2003, calculated fluxes were always lower than measured fluxes but this was due to wind speeds higher than the average during chambers measurements.

	Direct flux measurements in 2003		Calculated fluxes	
	All stations	Station Roche Génipa	parameters used for calculations	Calculated fluxes
CO_2 conc $\mu\text{mol.L}^{-1}$	108 ± 63 (33)	77 ± 28 (4)	70 ± 43 (12)	
CO_2 fluxes $\text{mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$	108 ± 77 (175)	75 ± 36 (24)		47 ± 25 (12)
CH_4 conc $\mu\text{mol.L}^{-1}$	2.5 ± 2.6 (56)	1.7 ± 0.8 (2)	1.1 ± 0.8 (14)	
CH_4 fluxes $\text{mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$	2.9 ± 1.8 (58)	1.7 ± 0.7 (8)		1.2 ± 0.7 (14)
Wind speed (10m) m.s^{-1}	2.4 ± 1.7 (32)	2.1 ± 1.4 (8)	1.7^1	
k_{600} cm.h^{-1}	4.6 ± 3.2 (65)	4.3 ± 2.7 (6)	3.3^2	

TAB. 3.6 – Comparison of CO_2 and CH_4 fluxes in the Petit Saut reservoir measured with chambers at all stations and at station Roche Genipa during the two 2003 surveys, and calculated using the average wind speed and rainfall and the surface concentration at station Roche Genipa. ¹average wind speed measured continuously during the year 2003 by a meteorological station. ²average gas transfer velocity obtained with the average wind speed and rainfall and a parameterization based on all flux measurements (Guérin et al. Sec. 4.4).

Long term changes in diffusive fluxes

CO₂ diffusive fluxes measured directly and calculated from surface concentrations varied between -10 and +370 mmol.m⁻².d⁻¹ (Figure 3.13A). Undersaturation in CO₂ with respect to the atmosphere was observed occasionally in Feb. 2000 and Dec 2002. This long term decrease results from changes in the balance between the decomposition of the flooded biomass at the reservoir bottom and CO₂ uptake by phytoplankton in the epilimnion. Since Chlorophyll-a concentrations were maximal in 1994 and 1995 and then decreased with time [Vaquer et al. 1997], a decrease of CO₂ diffusion from the reservoir hypolimnion must explain most of the decreasing trend in CO₂ diffusive fluxes. This is also confirmed by the long term decrease in average CO₂ concentration in the reservoir water column (Figure 3.12D). However, 10 years after impounding, the reservoir is still not a net remover of CO₂ from the atmosphere. The integrated annual CO₂ diffusive emissions (Figure 3.13C) decreased from $\simeq 200.10^{-3}\text{tC.y}^{-1}$ in 1994-1996 to less than $70.10^{-3}\text{tC.y}^{-1}$ in 2000. Since the year 2000, CO₂ emissions appear to have stabilized with an interannual variation linked to hydrology and changes in residence time.

CH₄ diffusive fluxes (figure 3.13B) using combined measured and calculated data were maximum in February 1995, reaching 200 mmol.m⁻².d⁻¹ [Galy-Lacaux et al. 1997]. They then decreased very suddenly to less than 10 mmol.m⁻².d⁻¹ in May 1995, owing to the installation of a very active population of methanotrophic bacteria [Dumestre et al. 1999]. After 1996, calculated CH₄ diffusive fluxes were most of the time lower than 2 mmol.m⁻².d⁻¹, corresponding to a methane concentration in the water around 1 $\mu\text{mol.l}^{-1}$. Higher diffusive fluxes occurred occasionally during short events with higher surface concentrations in particular at the end of the dry season (November-December). At that time, the hypolimnion was rich in CH₄ and destratification of the water column occurred due to the first events of heavy rain and increasing river discharge and water current. These events of higher CH₄ concentrations in surface waters played a major role in the annual budget and decreased in frequency and magnitude with reservoir aging (Figure 3.13B). Based on combined data, yearly integrated diffusive fluxes (Figure 3.13D) decreased from $\simeq 30\,000\text{ tC-CH}_4.\text{y}^{-1}$ in 1994 to $\simeq 7\,000\text{ tC-CH}_4.\text{y}^{-1}$ in 1996. Since 1997, diffusive CH₄ fluxes have stabilized at around $1\,500\text{ tCCH}_4.\text{y}^{-1}$.

Bubbling fluxes from the reservoir

Only few funnel measurements of bubbling fluxes have been performed at Petit Saut in 1994 (n = 35), in 1997 (n= 134) by Galy-Lacaux et al. [1999] and more recently in 2003 during our December survey (n = 5). Galy-Lacaux et al. [1999] found bubbling to occur only at depths lower than 10 meters. Gas bubbles contained 50 to 80% CH₄ with few amounts (<1%) of CO₂. These authors reported a decrease of one order of magnitude of the average CH₄ bubbling flux from $\simeq 50\text{ mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ in 1994 to $\simeq 6\text{ mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ in 1997 (Figure 3.14A). Although only 5 funnel measurements were performed in 2003, fluxes at depth below 10 m were $0.7\pm 0.5\text{ mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ i.e. again one more order of magnitude lower

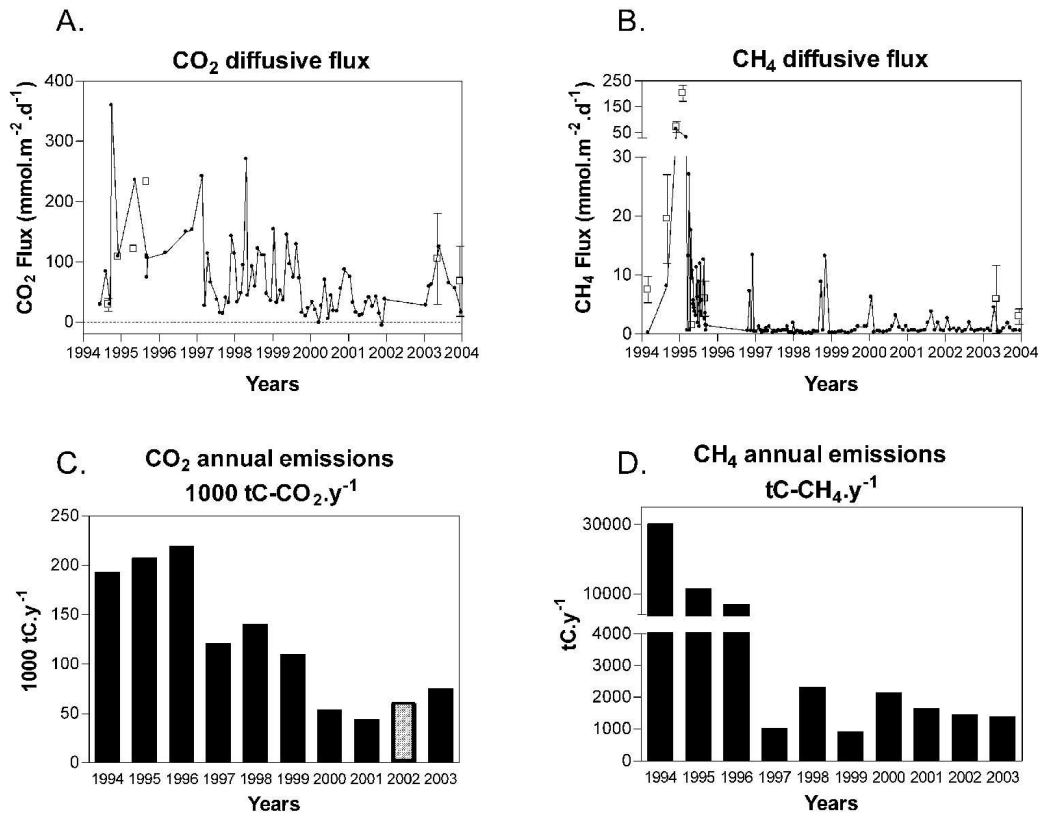


FIG. 3.13 – Temporal change in diffusive fluxes since impounding in 1994; A : CO₂ diffusive fluxes; B : CH₄ diffusive fluxes measured in the whole reservoir (open squares, the error bars are the standard deviation due to spatial variations) and calculated at station Roche Genipa (dark circles, see text for calculation procedure). C and D : resulting annual CO₂ and CH₄ emissions by diffusion from the reservoir surface. The grey bar is interpolated because no data were available.

than in 1997. Consequently, the potential error in this emission term in 2003 is moderate compared to other terms. Fluxes were integrated using a reservoir surface with depths <10 meters of 150 km² [Galy-Lacaux et al. 1999]. Annual CH₄ emissions by bubbling (Figure 3.14B) show an exponential decrease from 32 000 tC-CH₄.y⁻¹ in 1994 to ≈440 tC-CH₄.y⁻¹ in 2003. Although the CH₄ bubbling flux was similar to the diffusive flux in 1994, it has become a very minor component to the total flux 10 years after impounding. The CO₂ bubbling flux was negligible (<1%) compared to the diffusive flux, even the first year after impounding.

Degassing at the outlet of the dam

In Petit-Saut, there are two pathways of degassing at the outlet of the dam [Gosse et al. 2000] : one continuous at the aerating weir that receives the turbined water and another

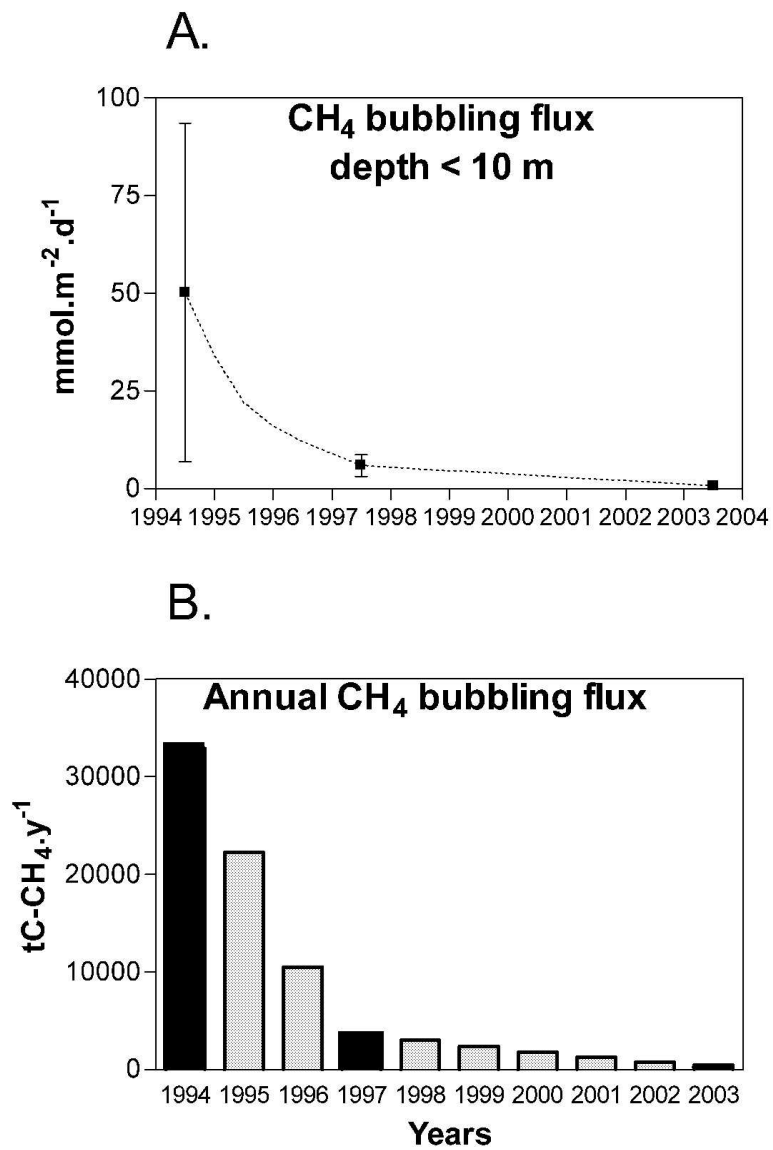


FIG. 3.14 – A : Temporal change in CH₄ bubbling fluxes measured in 1994, 1997 and 2003 in the shallow part of the reservoir (depth<10 m); the line represent an exponential decay that was used for interpolation. B : resulting annual CH₄ bubbling emissions. Grey bars are interpolated data. Note that the CO₂ bubbling flux was negligible.

one occurring only during the wet season and flood events at the jet and hydraulic jump downstream of the bottom gates, when opened. In order to estimate the sum of these two degassing fluxes, we have compared the depth-integrated CO₂ and CH₄ concentrations at station Roche Genipa with those measured approximately 2 weeks later 0.8 km downstream of the dam. The number of concomitant data upstream and downstream was 78 for CH₄ (covering the whole 1995-2003 period) and 38 for CO₂ (from 1997 to 2003 with no data in 2002). We obtained linear correlations between the loss of CO₂ and CH₄ at the outlet of the dam (difference upstream-downstream) and the concentration upstream (Figure 3.15). These relationships reflect the efficiency of the weir for degassing. For CO₂ and CH₄ respectively, slopes were 0.6 and 0.9 and threshold concentrations were 250 and 45 $\mu\text{mol.l}^{-1}$. These results are consistent with those of Gosse et al. [1997] and Richard et al. [2004] who compared gas concentrations in the turbine and downstream of the weir and obtained degassing rates of 80% for CH₄ and 65% for CO₂. Due to a partial lowering of the weir, this fraction has decreased to 65% for CH₄ since March 2003 [Delmas et al. 2004 (Sec. 3.2; Gosse et al. 2005)]. The better degassing efficiency for CH₄ can be explained by its lower solubility : at a temperature of 28 degrees, the solubility of CH₄ is $\simeq 25$ times lower than the one of CO₂; thus, in the turbulent conditions of the weir, CH₄ escapes the water much more rapidly and in higher proportion than CO₂.

We have used the two relationships in figure 3.15 together with the depth-integrated gas concentrations at station Roche Genipa (Figure 3.12) and the total discharge (turbines plus bottom gates, when opened) in order to calculate the CO₂ and CH₄ degassing fluxes since impounding (figure 3.16). Similarly to other emissions terms, the degassing flux increased the first 2-3 years and then decreased. The annual CO₂ degassing (Figure 3.16C) was maximum in 1996 at $30.10^{-3} \text{ tC-CO}_2.\text{y}^{-1}$, when concentrations and turbined discharge also reached their maximum. Since 1999, CO₂ degassing has stabilized to less than $10.10^{-3} \text{ tC-CO}_2.\text{y}^{-1}$ with some interannual variations due to hydrological conditions. Annual CH₄ degassing (Figure 3.16D) was maximum in 1995 ($\simeq 40.10^{-3} \text{ tC-CH}_4.\text{y}^{-1}$) when concentrations in the reservoir were maximum and then decreased to about $10.10^{-3} \text{ tC-CH}_4.\text{y}^{-1}$ since 1997. These estimations are consistent at 10% with those of Richard et al. [2004] who used the gas concentrations in the turbines rather than at station Roche Genipa.

Fluxes from the Sinnamary tidal river and estuary downstream of the weir

CH₄ fluxes on the Sinnamary tidal River and estuary measured in 2003 were on average $90 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ along the first 40km downstream of the reservoir, and fell down to $0.6\text{-}2.6 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ from 40km to the ocean (Table 3.5 and Figure 3.17E). In a recent compilation of data in estuaries worldwide, Abril and Borges [2004] reported CH₄ water-air fluxes in the main channels of estuaries ranging between 0.007 and $0.41 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$. The CH₄ fluxes measured in May 2003 in the two natural sites in French Guiana were within this range : $0.43\pm 0.25 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ in the Pri-Pri Yi-Yi marsh and $0.37\pm 0.17 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ in the Kourou tidal River. Also, the Sinnamary river section from 40 km

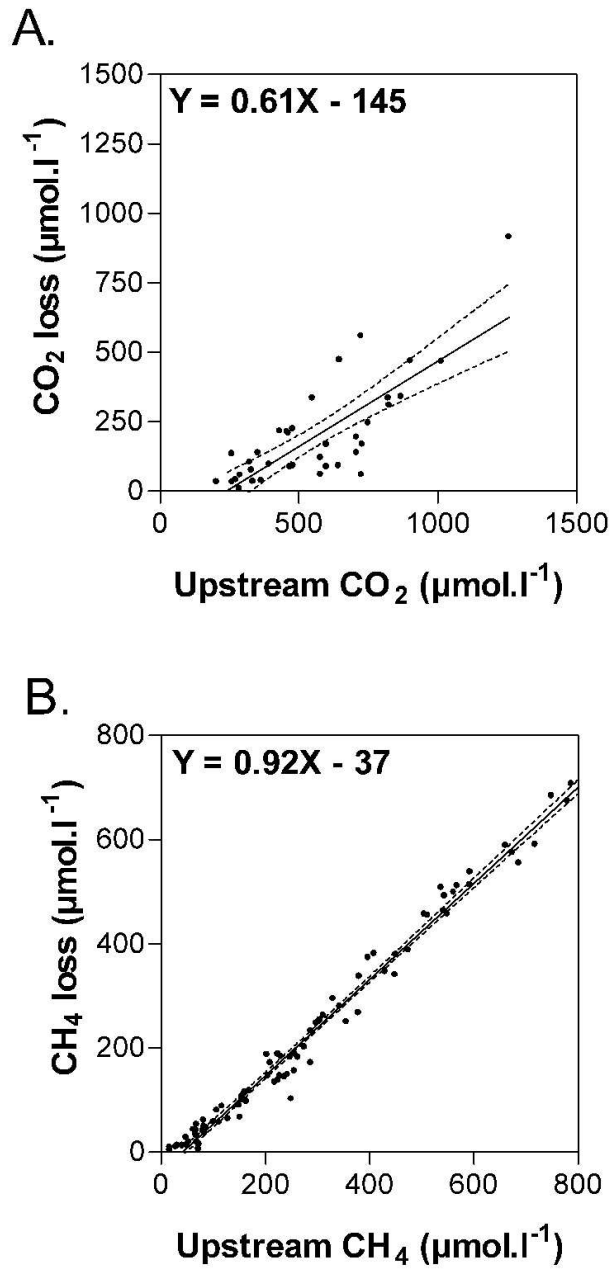


FIG. 3.15 – Degassing at the aerating weir. Relationships between the CO₂ (A.) and CH₄ (B.) loss at the weir (depth integrated concentrations in the reservoir (Roche Genipa) minus concentrations downstream of the weir approximately two weeks later) and the Roche Genipa concentration.

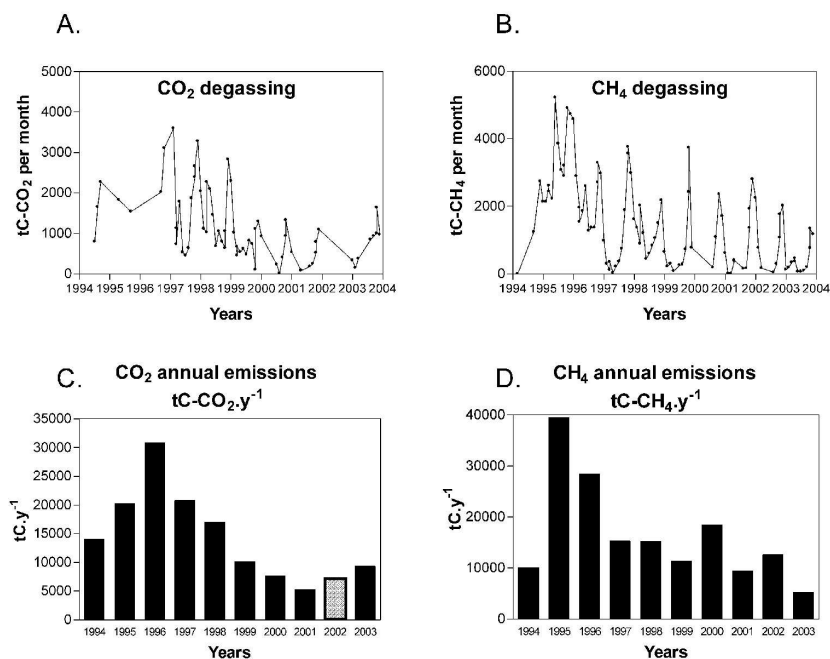


FIG. 3.16 – Temporal changes in the CO₂ and CH₄ degassing flux at the weir ; A and B : monthly fluxes ; C and D : annual fluxes.

downstream of the dam to the ocean emits CH₄ at rates that can be considered as natural for estuaries. This is however not the case for the first 40km section of the Sinnamary River downstream of the dam, where the average CH₄ flux was $\simeq 200$ times higher than the natural ones. The CH₄ in this section of the river originates from the reservoir and corresponds to the threshold concentration in Figure 3.15A that has not degassed at the aerating weir. In the River, this CH₄ is partly oxidized and partly emitted to the atmosphere with an emission/oxidation ratio ranging between 0.35 and 0.62 [Galy-Lacaux et al. 1997 ; Gosse et al. 2000 ; Richard et al. 2004 ; Gosse et al. 2005]. With a surface of 4km², this river section emitted 2.7 and 5.9 tC-CH₄.d⁻¹ in May and December 2003 respectively, which corresponds to an average annual emission of 1 560 tC-CH₄.y⁻¹. This additional CH₄ source in the Sinnamary estuary was similar to the diffusive flux from the reservoir surface in 2003 (1 390 tC.y⁻¹ ; figure 3.13D). In order to calculate the annual emissions since impounding, we used the monthly concentrations monitored downstream of the weir (table 3.4), the water discharge and an average emission/oxidation ratio of 0.5 [Gosse et al. 2000 ; 2005]. Except in 1994, CH₄ emissions from the Sinnamary river downstream of the dam were around 1500 tC.y⁻¹, close to the 2003 value (Table 3.7).

The CO₂ fluxes measured in May and December 2003 in the Sinnamary tidal river and estuary (Figure 3.17D) were the first since impounding. They were on average for the two cruises 950 mmol.m⁻².d⁻¹ in the first 40km downstream of the dam and 720 mmol.m⁻².d⁻¹

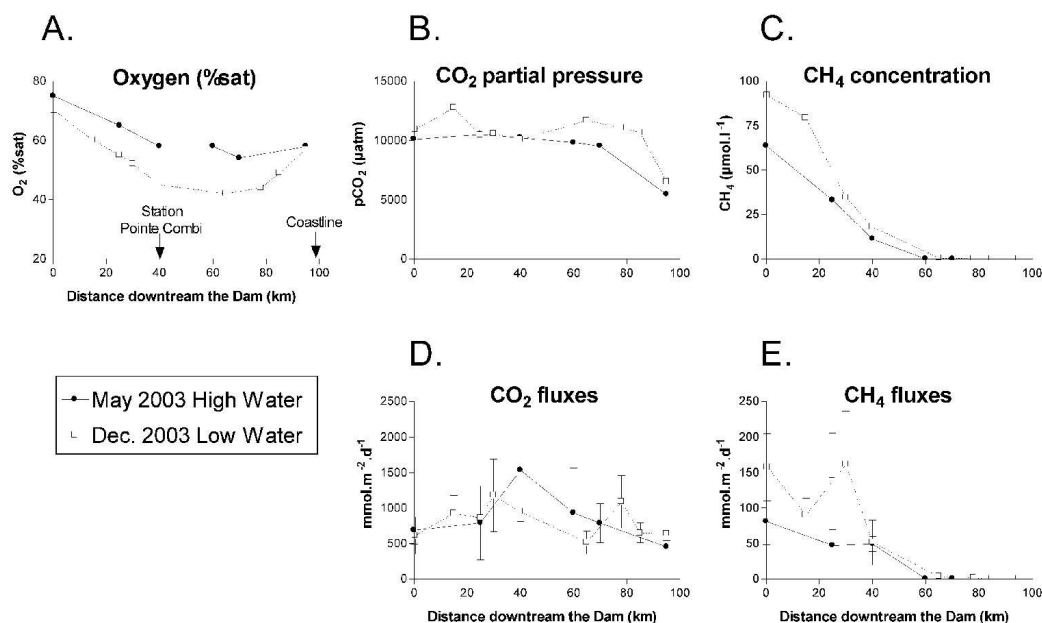


FIG. 3.17 – Longitudinal profiles of O₂ (A.), partial pressure of CO₂ (B.), CH₄ concentration (C.), CO₂ fluxes (D.) and CH₄ fluxes (E.) measured in the Sinnamary river and estuary in May (full circles) and December (open squares) 2003.

downstream of 40km. pCO₂ were close or higher than 10000 µatm (Figure 3.17B), except at the station located at the limit of the coast where it was around 6000 µatm (salinity at this point was around 3 for both surveys). Like for CH₄, these CO₂ fluxes are higher than those from the literature for estuaries, where fluxes converge to about 100 mmol.m⁻².d⁻¹ [Abril and Borges 2004]. The highest pCO₂ reported so far in upstream regions of estuaries was 7800 µatm in the Altamaha (US-Georgia), an estuary greatly influenced by inputs from tidal marshes [Cai et al. 1999] and 9500 µatm in the Scheldt (Belgium), an estuary that receives large amounts of untreated sewage [Frankignoulle et al. 1998 ; Abril et al. 2000]. In May 2003, we measured CO₂ fluxes of 436±55 mmol.m⁻².d⁻¹ in the Pri-Pri Yi-Yi marsh and 370±32 mmol.m⁻².d⁻¹ in the Kourou tidal River. This last value is probably in the upper range for the Kourou tidal river since it was measured under a storm and heavy rain. Nevertheless, the CO₂ atmospheric fluxes in the Sinnamary River estuary were in 2003 at least 2 times the ones of similar natural systems. Using data from table 3.5 we calculated a CO₂ emission of 200 tC.d⁻¹ for each cruise, which corresponds to an annual average of 75000 tC.y⁻¹ i.e. the same value as the diffusive CO₂ flux from the reservoir surface (Figure 3.13C). The input of dissolved CO₂ from the reservoir, as calculated from concentrations downstream of the weir and water discharge, contributed to only 25% and 21% of these emissions in May and December 2003 respectively. In order to maintain high pCO₂ and CO₂ fluxes over such a long distance in the estuary, additional sources must occur. Like

most estuaries [Gattuso et al. 1998], the Sinnamary tidal river and estuary must also be the site of intense heterotrophic activity, partly fueled by input of labile organic matter from the reservoir : either DOC leaking from the flooded soil and biomass or autochthonous POC and DOC produced in the reservoir (see section 3.3). A detailed budget of organic carbon in the Sinnamary estuary is however difficult to establish because of the number of unconstrained processes occurring in this area including flocculation and deflocculation, sedimentation and resuspension, etc... Finally lateral natural inputs of CO₂ from mangrove at the lower reach of the Sinnamary estuary probably also significantly contribute to the budget. Mangrove surrounding waters often show pCO₂ higher than 6000 μatm [Borges et al. 2003; Bouillon et al. 2003]. Based on all these considerations, we attribute one half of the total CO₂ fluxes in the Sinnamary estuary in 2003 to the presence of the Petit Saut reservoir upstream and the other half to natural processes. Although the natural CO₂ flux from the estuary can be considered as constant, the contribution of the reservoir has probably decreased with time since impounding. The long term CO₂ emission from the estuary can be extrapolated to previous years based on the monitoring at station Pointe Combi (40 km downstream), which, for CO₂, covers the 1997-2003 period (Table 3.4). Annual average CO₂ concentrations decreased linearly from 555 $\mu\text{mol.l}^{-1}$ in 1997 to a stable value of $274 \pm 56 \mu\text{mol.l}^{-1}$ since the year 2000 (not shown). We reconstructed the CO₂ annual fluxes from the estuary due to the reservoir by assuming they were proportional to the annual average CO₂ concentrations (Table 3.7). For the years 1994-1996 when no concentration were available, we assumed this CO₂ fluxes were the same as in 1997.

Total emissions and relative contribution of each term

Figure 3.18 and Table 3.7 summarize the CO₂ and CH₄ emissions from the whole Petit Saut system to the atmosphere during the 10 first years after impounding. Total carbon emissions (Figure 3.18C) were >0.35 million tons of carbon per year during the first 3 years and then decreased to $\simeq 100000 \text{ tC.y}^{-1}$ during the year 2001. CH₄/CO₂ ratio (Figure 3.18D) decreased from 0.26 in 1994 to a relatively stable value around 0.1 since 1998. However, wet years like 2000 have higher CH₄/CO₂ ratios, owing to higher degassing at the weir that skips the methane oxidation filter at the oxichline. Dry years like 2003 have a lower CH₄/CO₂ ratio owing to lower CH₄ degassing flux but higher CO₂ diffusive flux. CO₂ emissions (Figure 3.18A) occurred in majority by diffusion from the reservoir surface (average 61%) and from the Sinnamary estuary (31%) with a small contribution of degassing at the outlet of the dam. CH₄ emissions from the estuary were generally less than 10% of the total (Figure 3.18B). CH₄ diffusion and bubbling from the reservoir surface were predominant only during the first year (respectively 40% and 44%). Since the year 1997, more than 60% of the CH₄ emissions occur as degassing at the weir. The 50% underestimation in the CH₄ diffusive flux when based on calculated data at station Roche Genipa (section 3.3) has a negligible impact on the total carbon emissions and a moderate (less than 7%) impact on the total CH₄ emissions, which occur in majority through degassing. When reported to

Year	CO ₂ emissions			CH ₄ emissions			
	Diffusive ¹	Degassing ²	Estuary ³	Diffusive ¹	Bubbling ⁴	Degassing ²	Estuary ³
1994	193000	14000	75000	30150	32850	10000	190
1995	207000	20200	75000	11620	22240	39440	1850
1996	219000	30800	75000	6990	10470	28400	2800
1997	121000	20800	75000	1020	3470	15280	2340
1998	140000	17100	62500	2330	2980	15230	1240
1999	110000	10100	50000	910	2370	11320	1170
2000	54000	7700	37500	2150	1770	18460	1350
2001	44000	5300	37500	1660	1260	9380	890
2002	60000	7300	37500	1470	750	12570	1540
2003	75000	9300	37500	1390	440	5180	1560

TAB. 3.7 – Synthesis of computed CO₂ and CH₄ emissions (tC.y⁻¹) in Petit Saut from 1994 to 2003.

¹Diffusive flux from the reservoir measured using floating chambers and calculated from surface concentrations at station Roche Genipa.

²Degassing flux at the reservoir outlet (aerating weir and bottom gates) calculated as the difference in gas concentrations in the reservoir (average water column at Roche Genipa) and downstream of the aerating weir.

⁴Bubbling flux from the shallow (<10m) area of the reservoir interpolated from funnel measurements in 1994, 1997 and 2003. The CO₂ bubbling flux was always negligible (<1% of the total).

³Diffusive flux from the Sinnamary tidal River and Estuary downstream of the weir; for CH₄, the totality of the flux in the 0 to 40 km River section was considered and annual fluxes were calculated using the monthly concentrations downstream of the weir, the water discharge and an emission/oxidation ratio of 0.5. For CO₂, only one half of the 2003 flux from the whole estuary (0 km to ocean) was considered and annual fluxes were extrapolated to previous years based on the long term changes in concentrations at station Pointe Combi (40km downstream of the dam).

the flooded surface area, total gas fluxes and associated interannual variabilities (\pm SD) were 192 ± 13 and 92 ± 36 mmol.m⁻².d⁻¹ for CO₂, respectively for the periods 1994-1996 and 1997-2003 and 42 ± 10 and 11 ± 17 mmol.m⁻².d⁻¹ for CH₄, respectively for the same periods.

Net carbon budget of the Petit Saut system.

How long the flooded terrestrial OM remains in decomposition in reservoirs is a crucial question that still remains unsolved today [Delmas et al. 2004, Sec. 3.2; Tremblay et al. 2004]. All the different OM pools (soils, litters, leaves, branches and trunks) are probably decomposed at very different speed and rates. In addition, this degradation might be very different in tropical, temperate and boreal reservoirs, owing to the different temperature and oxygen concentrations. The time course of gaseous emissions with reservoir age has always been established using data on different sites [Galy-Lacaux et al. 1999; St Louis et al. 2000; Rosa et al. 2003]. As a consequence, little is known on the long term carbon

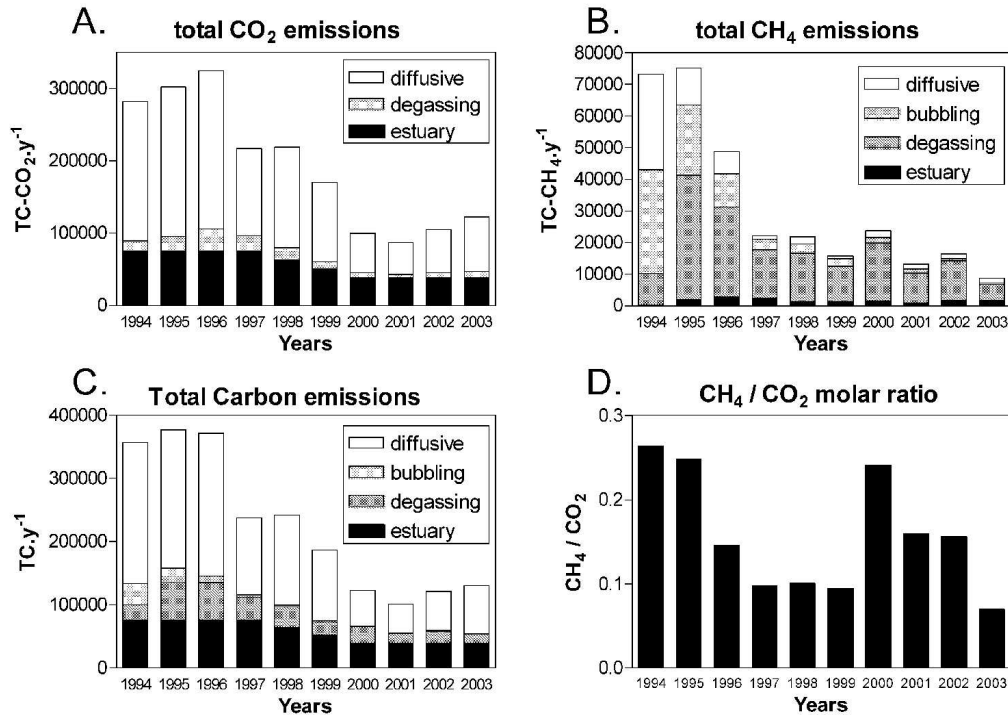


FIG. 3.18 – Changes in total annual emissions from the whole Petit-Saut system during 10 years since impounding; A : CO₂ emissions; B : CH₄ emissions; C : total carbon emissions; D : CO₂/CH₄ molar ratio. The diffusive flux is from the reservoir surface. The bubbling flux is from the reservoir shallow area. The degassing occurs at the outlet of the dam. The estuarine emissions were measured in 2003 and supposed as constant and include the freshwater tidal river and the estuary; only one half of the CO₂ estuarine emission was attributed to the presence of the Petit-Saut reservoir.

budget of individual reservoirs and long term fate of the flooded OM after impounding. In addition, in old reservoirs, OM carried by rivers and by surface runoff from surrounding land the can become a significant source for CO₂ and CH₄ emissions. The 10 years CO₂ and CH₄ emissions calculated here offer the possibility to evaluate the carbon budget of the Petit Saut Reservoir.

Net carbon budget in 2003

In order to compare quantitatively the carbon emissions with the carbon stock initially flooded in the Petit Saut reservoir, it is necessary to carefully consider all the different sources of carbon in the system, as well as the potential errors on each term. First, it must be checked whether riverine carbon loads to the reservoir significantly contribute to the atmospheric flux or not [Fearnside 2002; Tremblay et al. 2004]. In Table 3.8, we present a complete carbon budget of the Petit Saut system for the year 2003, based on our two

	Concentrations ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	Fluxes (TC.y^{-1})
River input		
TOC	347	21000
HCO_3^-	110	6500
CO_2	136	8000
CH_4	0.4	24
Total		35500
Output to the ocean		
TOC	460	28000
HCO_3^-	131	8000
CO_2	263	16000
CH_4	0.1	6
Total		5200
Output to the atmosphere		
CO_2		122000
CH_4		9000
Total		131000

TAB. 3.8 – The carbon budget of the Petit-Saut reservoir in 2003. The river input is based on the May and Dec. 2003 average concentrations at station Saut Takari Tanté upstream of the reservoir influence (figure 3.10) and the 2003 average total watershed discharge of $160 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$. The output to the ocean is based on May and Dec. 2003 average concentrations at the most downstream freshwater station in the Sinnamary estuary (65km downstream of the dam) and the same 2003 average discharge. The emissions to the atmosphere are from Table 3.7. Totals were rounded off at ± 500 for clarity.

last surveys. The budget includes for all carbon species the input by the rivers upstream and the output to the Atlantic Ocean downstream, as well as the gaseous emissions to the atmosphere. Among the calculated fluxes, the river input is the less robust estimate. First, the Sinnamary River contributes to only 50% of the total water flow and the assumption is made that other small tributaries have the same carbon concentrations, which is supported by the homogeneity of the reservoir watershed (primary forest). Second, more than 2 sampling period would be required to accurately quantify the input by rivers. Nevertheless, this estimate in Table 3.8 is, at least, the exact order of magnitude with a $\pm 50\%$ confidence. Indeed, the majority of the carbon river influx is composed of TOC (Table 3.8), 90% of which is DOC. DOC concentrations show moderate temporal variations in these rivers : we measured DOC concentrations of $302 \pm 35 \mu\text{mol.l}^{-1}$ in the Sinnamary River at the upstream station Takari Tante in 2003 (n=2) and Gadel et al (1997) have measured DOC concentrations of $350 \pm 57 \mu\text{mol.l}^{-1}$ in the Coursibo and Sinnamary rivers in 1995 (n=3). Concerning the outflux to the ocean, the concentrations used for calculation (average of two sampling in 2003, 65 km downstream of the dam ; Table 3.8), are very similar to the average concentrations measured 25 km upstream at station Pointe Combi (40km downstream of the dam) during the 10-years monitoring (Table 3.4). Although in Table

3.8, the Petit Saut system also appears as a net carbon exporter to the ocean, the input from the river may not be significantly lower than the output to the ocean. Nevertheless, Table 3.8 clearly indicates that, in 2003, the lateral carbon fluxes were $\simeq 3$ times lower than the carbon emissions to the atmosphere. This shows that 10 years after impounding, the flooded soil and biomass in the Petit Saut reservoir is still decomposing and contributing to most of the flux to the atmosphere. Degradation of OM from the watershed might also occur in the reservoir (by aerobic and anaerobic respiration and photo-oxidation), but this loss must be compensated by a carbon export to the ocean from the flooded OM pool. Primary production in the reservoir is not considered in such black box budget because it simply changes the carbon from an inorganic to an organic form but does not affect the whole system budget. However, the production of highly labile OM in the reservoir by aquatic primary producers might fuel methanogenesis in the anoxic hypolimnion. That way, the CO_2 initially stored by aquatic primary production would be partly converted to CH_4 , making tropical reservoirs act as methane factories [Fearnside 2004].

Long term carbon budget

The cumulated amount of carbon emitted to the atmosphere by the whole system in 10 years (calculated using the data from Table 3.7) is $\simeq 2.2$ MtC. This estimate is robust at about $\pm 25\%$ since it takes into account all the emission terms of the system upstream and downstream of the dam and is based on a large dataset that adequately integrates temporal variability. This carbon emission is very consistent with the predictions of Galy-Lacaux et al. [1999], who, based on 3 years measurements at Petit Saut, completed with data in four older Ivorian reservoirs, extrapolated a 3.2 MtC emissions in 20 years. The 10 years dataset thus confirms the conclusions by Delmas et al. [2001] concerning the global warming potential of the reservoir compared to other thermal alternatives.

According to Galy-Lacaux et al. [1997], about 10 millions tons of carbon (MtC) were flooded in Petit-Saut. This estimation is based on an average carbon density of $270 \text{ tC}\cdot\text{ha}^{-1}$ [CDIAC, 1986; Olson et al. 1983] and includes 62% of wood, 2% of leaves and 34% of soils and litters. In 10 years, the carbon Petit Saut reservoir has lost $\simeq 22\%$ of its initial flooded carbon. The atmospheric flux calculated here concerns however only the below-water part of the biomass. As pointed out by Fearnside [2002], an additional fraction of carbon may have reached the atmosphere through above-water losses. In figure 3.19, we have plotted for the 10 years of observations the total carbon emitted to the atmosphere and remaining in place in Petit Saut (as discussed before, considering that the carbon loss is equivalent to the atmospheric emission). The obtained trend is typical for a kinetic decomposition of organic matter. On these data, we could fit a double G-model [Westrich and Berner 1984] in which organic carbon is assumed to be the sum of a fastly and a slowly decomposing fractions which both follow a first order decay. This model fitted on the data with a $R^2 > 0.999$ and gave a rapidly degradable fraction of 1.8 MtC (18% of total) with a half life of 2.5 years and a slowly degradable fraction of 2.4 MtC (24%) with a half life of 23 years. In this

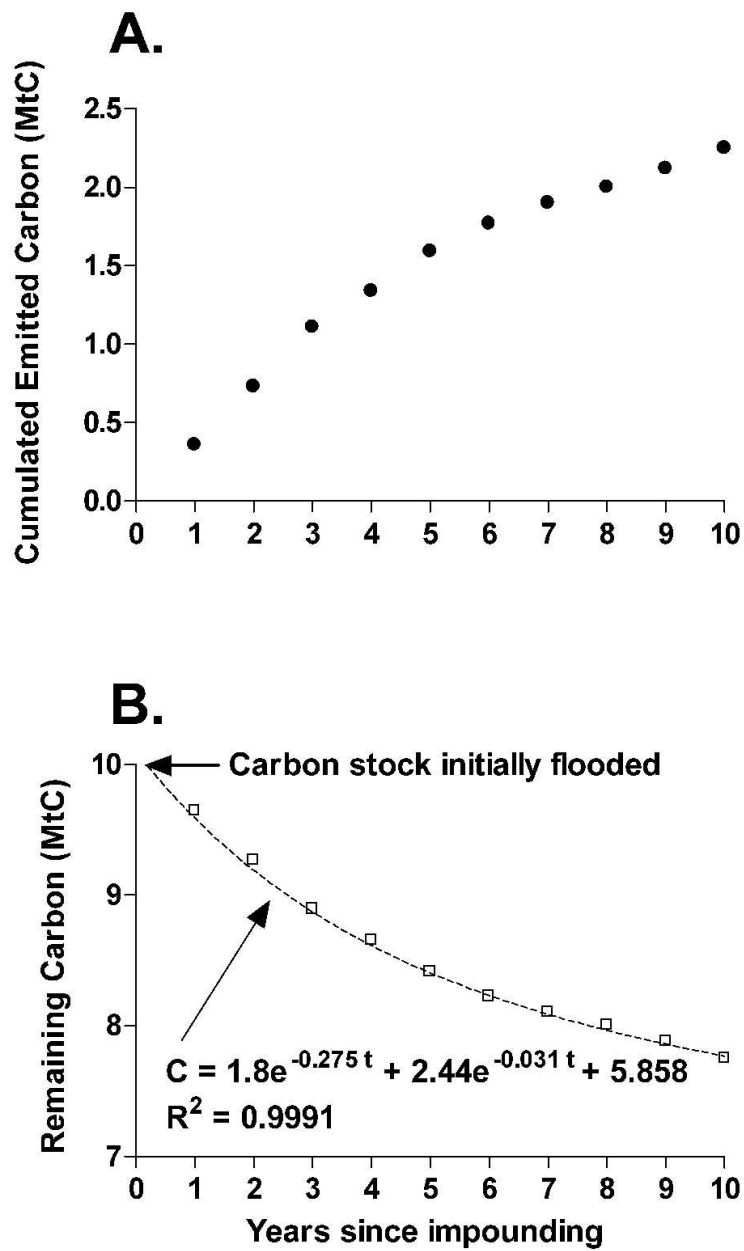


FIG. 3.19 – A. : Cumulated carbon emitted as CO₂ and CH₄ to the atmosphere and B. : decrease in the carbon stock in 10 years. The dotted line is a double-G model that fitted well to the data (see text).

model, only 58% of the flooded carbon is non-biodegradable and 64 years are needed to decompose 90% of the biodegradable carbon pool. However, although the parameters of the rapidly degradable fraction obtained with this model are intuitively consistent with the time course in figure 3.18, the parameters for long term decomposition are not statistically constrained. This means that the equation in figure 3.19 cannot be used to predict the future carbon loss in the Petit Saut reservoir. The fact that 42% of the total soil and biomass is biodegradable in the model implies that a fraction of the wood (tree trunks and branches) would also decompose. If the same trend continues in the next decades, it would confirm the results of Campo and Sancholuz [1998], who sampled submerged wood in a 46 years old tropical reservoir in Uruguay and showed it had lost 40% of its density.

Conclusion

This study is the first reconstruction of CO_2 and CH_4 emissions from a tropical reservoir during 10 years since impounding. This was possible owing to the large data base available at Petit Saut. Seasonal variations were generally higher than interannual variation, which shows that estimations based on 1 to 2 surveys per year should be taken with caution. We also stress the importance of quantifying all emission terms. In particular, degassing at the aerating weir downstream of the dam was the predominant pathway to the atmosphere for CH_4 . This confirms the importance of quantifying this term, particularly in tropical stratified reservoirs with high CH_4 concentrations in the hypolimnion [Fearnside, 2004]. We also confirm the potential importance of tropical reservoirs as significant source of gases to the atmosphere, in particular for CH_4 [St Louis et al. 2000]. However, owing to the rapid decrease in CH_4 emissions, extrapolation at the global scale should be reassessed taking into account the trend reported here. In particular, the reservoir age is a key parameter that should be taken into account. Finally, we show that, 10 years after impounding, the decomposition of the flooded soil and biomass is still the major contributor to the gas emission from the Petit Saut reservoir.

Acknowledgements

Constructive comments by two anonymous reviewers have significantly improved the quality of this paper. This research was funded by Electricité de France (EDF) and the CNRS National Programs (PNCA and ECCO). We thank Alain Grégoire (EDF) for his continuous confidence and Benoit Burban and Cécile Reynouard at the HYDRECO laboratory for technical support. F.G. benefited from a PhD grant by EDF. We also thank Eletrobràs for funding the Brazilian team participation to the Dec. 2003 field trip.

3.4 Conclusions

- Les barrages sont des **sources significatives** de CH_4 et CO_2 pour l'atmosphère. En équivalent CO_2 , les émissions de gaz à effet de serre par le barrage de Petit-Saut sont **équivalentes à celle d'une centrale thermique à gaz** pour une exploitation de 60 ans (figure 3.4).
- Les premières mesures de flux réalisées sur le fleuve Sinnamary en aval du barrage confirme qu'**une part non négligeable des émissions totales de CO_2 et de CH_4 (30% actuellement) ont lieu à l'aval du barrage** (figure 3.18). Cette large part des émissions n'est généralement pas prise en compte dans les estimation actuelles.
- La première reconstruction des émissions de gaz à effet de serre par un barrage (figure 3.13) a permis de mettre en évidence des **émissions très importantes pendant les mois qui suivent la mise en eau, celle-ci diminuant considérablement au fil des ans du fait de la diminution progressive de la source de carbone.**
- Cette **évolution temporelle des émissions** depuis la mise en eau devra être **prise en compte pour toute estimation future des émissions de gaz à effet de serre par les barrages à l'échelle globale.**
- La reconstitution des flux depuis la mise en eau permettra de **valider le modèle qui sera développé au cours de cette thèse.**

Chapitre 4

Les processus liés aux émissions de CO₂ et CH₄ à Petit-Saut

4.1 Objectifs

Le modèle qui doit être développé au cours de cette thèse s'appuiera sur les processus identifiés comme ayant une influence majeure sur les cycles du CH₄ et du CO₂ dans ce système.

- La **production de CH₄ et du CO₂ par les sols et les végétaux lors de leur mise en eau en condition anoxique** (Section suivante). Cette expérimentation en laboratoire vise à reproduire la mise en eau de la partie du stock de carbone identifié comme étant la source la plus significative de gaz à effet de serre sur 10 ans (Section 3.3).
- L'**oxydation aérobie du CH₄** (Section 4.3). Ce processus bactérien qui transforme le CH₄ en CO₂ dans la colonne d'eau à une importance considérable sur les émissions de gaz à effet de serre et sur les concentrations dans la colonne d'eau (Galy-Lacaux et al., 1997 ; Dumestre et al., 1999).
- Les **échange gazeux à l'interface air-eau** (Section 4.4). Il existe une grande variété de paramétrisation du coefficient d'échange à l'interface air-eau dépendant de la vitesse du vent et de la pluie. Il n'en existe aucune concernant les milieux tropicaux. De plus, ces relations sont spécifiques du site étudié (Borges et al., 2004).

4.2 La production de CO₂ et CH₄ par des sols inondés

Résumé

Les barrages sont des sources significatives de carbone (CO₂ et CH₄) pour l'atmosphère. Comme nous l'avons montré au chapitre précédent pour le barrage de Petit-Saut, le CO₂ et CH₄ émis dans l'atmosphère sont issus de la dégradation des sols et de la biomasse immergée lors de la mise en eau même dix ans après la mise en eau du barrage. Afin d'appréhender, au moins de manière semi-quantitative, les processus de production de CH₄ et de CO₂ par la dégradation des sols et de la biomasse ennoyée, nous avons prélevé des échantillons de sols et végétaux dans la forêt tropicale autour du lac. Ils ont ensuite été incubés en présence d'eau en condition anoxique et l'évolution des vitesses de production de CH₄ et CO₂ ont été suivies au cours du temps pendant un an. Ces incubations ont également été comparées à des incubations de carottes de sédiments prélevées en berge du lac de Petit-Saut en 2003 et 2004, 10 ans après la mise en eau.

Tous les échantillons incubés ont produit du CH₄ et du CO₂. Les résultats obtenus montrent que la biomasse végétale est la partie du stock de carbone la plus facilement et rapidement minéralisable. En un an d'incubation, les productions de CO₂ et CH₄ ont diminuée d'un facteur 10 pour les sols et d'un facteur 10 à 100 pour les végétaux. Les différences observées entre les différents échantillons sont liées à la quantité et à la qualité de la matière organique. Ainsi, les productions de CO₂ et CH₄ des sols sont corrélées au contenu en carbone organique. Les différences d'un végétal à l'autre semblent être liées au contenu en lignine.

Nous avons extrapolé les résultats des incubations à l'ensemble du stock initial de matière organique ennoyé lors de la mise en eau du barrage. Nous avons alors établi une courbe d'évolution des vitesses de production de CO₂ et de CH₄ par unité de surface pendant 10 ans. Ces résultats montrent (1) que plus de 20% du stock initial de matière organique à été minéralisé en 10 ans et (2) qu'au moins 90% des émissions atmosphériques du barrage sont dû à la dégradation des sols et de la biomasses immergée; ceci confirme les résultats de la section 3.3. Nous avons également mis en évidence une différence non-négligeable entre les quantités de CO₂ et de CH₄ produites et celle émises. Cette différence peut être attribuable à l'oxydation du CH₄ en CO₂.

4.2.1 Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons montré, à l'aide d'un bilan de masse de carbone, que la biomasse et les sols immergés étaient responsables des émissions de CH_4 et de CO_2 même dix ans après la mise en eau du barrage de Petit-Saut. D'autre part, les émissions de CH_4 et de CO_2 évoluent en fonction de l'âge du barrage : elles étaient 3 fois plus élevées pendant les trois premières années que 6 ans après la mise en eau. Cette tendance générale est probablement dû à un épuisement progressif de la fraction la plus labile de la MO immergée (10 MtC initialement, Galy-Lacaux et al., 1997). Dans le chapitre précédent, la diminution du stock de carbone a été calculée par la différence entre les 10 MtC de carbone organique envoyés lors de la mise en eau et les émissions cumulées de CO_2 et de CH_4 par le système retenue-rivière aval de Petit-Saut. Cette estimation est fondée sur 2 hypothèses : (1) tout le carbone perdu par le stock initial de MO l'est sous forme de CH_4 et de CO_2 et (2) la part de CH_4 et de CO_2 produit par des sources de carbone allochtone est négligeable ou compensée par une exportation de carbone organique vers l'océan. Ces deux hypothèses s'appuient sur le fait que les apports en carbone organique par le Sinnamary amont sont du même ordre de grandeur que l'exportation vers l'océan atlantique à l'aval. Dans le chapitre précédent, nous avons aussi proposé un modèle de dégradation de la MO envoyée formulée en deux fractions distinctes, l'une rapidement biodégradable, l'autre lentement dégradable.

Le désavantage de la méthode utilisée dans la Section 3.3, basée uniquement sur les émissions atmosphériques, est qu'elle ne permet pas d'accéder aux productions respectives de CO_2 et de CH_4 lors de la décomposition anaérobie de la MO. En effet, une grande partie du CH_4 produit au fond du réservoir de Petit-Saut est oxydé en CO_2 avant de rejoindre l'atmosphère, contribuant en partie au flux de CO_2 atmosphérique observé. Pour évaluer les vitesses de dégradation de la MO, deux approches *in situ* auraient pu être envisagées : (1) mesurer au cours du temps une décroissance des teneurs en carbone organique du sol ennoyé, (2) mesurer ou calculer les flux benthiques à l'aide de chambres benthiques ou de profils verticaux de concentrations dans les eaux interstitielles des sols ennoyés. Malheureusement, ces techniques ne peuvent pas être utilisées dans un barrage comme celui de Petit-Saut pour deux raisons : (1) les teneurs en carbone organique dans les sols et les flux sols-eau sont probablement très hétérogènes spatialement du fait de l'hétérogénéité naturelle des surfaces ennoyées, (2) la présence de troncs et de branches enchevêtrés au fond de la retenue empêche le déploiement de carottiers ou de chambres benthiques.

Face à ces difficultés, seule une approche *in vitro* nous permettrait d'appréhender, au moins de manière semi-quantitative, les processus de production de CH_4 et de CO_2 par la dégradation des sols et de la biomasse ennoyés. Des échantillons de sols et végétaux ont été prélevés dans la forêt tropicale autour du lac de Petit-Saut ; ils ont ensuite été incubés en présence d'eau en condition anoxique et l'évolution des vitesses de production de CH_4 et CO_2 ont été suivies au cours du temps pendant un an. Les résultats obtenus au cours de ces incubations ont également été comparés à des incubations de carottes de sédiments prélevées en berge du lac de Petit-Saut en 2003 et 2004, 10 ans après la mise en eau.

Ces différentes approches nous ont permis d'établir une courbe d'évolution des vitesses de production de CO_2 et de CH_4 pendant 10 ans.

4.2.2 Matériel et méthodes

4.2.2.1 Prélèvement du matériel pour les analyses et les incubations

En mars 2003, des échantillons de sols et de végétaux ont été prélevés dans la forêt primaire autour du barrage de Petit-Saut. Le matériel échantillonné se veut aussi représentatif que possible des sols et de la végétation de la zone mise en eau en 1994. Ce matériel correspondait à (1) un sol dit "organique", de couleur brun-noir d'épaisseur 10–20 cm prélevé sous la couche de litière superficielle, (2) un sol "minéral" de type latéritique de couleur rouge (très riche en fer et en aluminium) qui correspond à un sol lessivé, (3) un sol suspendu constitué de débris de feuilles chutant de la canopée et d'épiphytes se décomposant sur les branches des arbres hôtes, (4) de la litière constitué majoritairement de feuilles partiellement décomposées présente à la surface du sol, (5) et des feuilles fraîches de 3 végétaux présents dans la zone étudiée : ficus, palmier et épiphyte. Cependant, vu la diversité végétale de cette forêt (près de 3000 espèces d'arbres), il est impossible de déterminer la représentativité de ces végétaux par rapport à la biomasse foliaire totale. Nous les avons choisis pour leurs structures et textures très différentes qui laissaient présager des vitesses de décomposition différentes.

En complément de ces matières organiques terrestres prélevées en forêt, des carottes de sols ennoyés dans le réservoir ont été prélevées en zone littorale (les sols inondés des zones profondes étant inaccessibles) en décembre 2003 et mai 2004. Les carottes de sédiment sont prélevées à l'aide d'un tube en PVC de 4,5 cm de diamètre interne et de 50 cm de long. Deux carottes contenant environ 20 cm de sols ennoyés sont utilisées pour mesurer les concentrations en CH_4 dissous dans les eaux interstitielles et la troisième pour le carbone organique total (COT) et la porosité. Ce matériel est supposé représentatif du sol après 10 ans d'inondation. Les carottes prélevées en décembre 2003, période de basses eaux, correspondent à un sol ennoyé en permanence, tandis que celles prélevées en mai 2004 (hautes eaux) sont saisonnièrement découvertes et en contact direct avec l'atmosphère pendant plusieurs mois.

4.2.2.2 Techniques analytiques

Les carottes sont ensuite découpées en tranche de 2 cm d'épaisseur. Pour le COT et la porosité, une demi tranche est transférée dans un pillulier en polyéthylène. Les pilluliers sont pesés, placés à l'étuve à 50°C jusqu'à dessiccation complète puis à nouveau pesés afin de déterminer la porosité par gravimétrie. Pour les gaz, les tranches sont très rapidement transférées dans un flacon à col large en verre de 110 mL contenant 20 mL d'eau déionisée.

Les quantités de Carbone Organique Totale (COT) ont été déterminées pour tous les échantillons de sols et de végétaux et uniquement sur les carottes de décembre 2003 avec

un analyseur LECO CS-125 après acidification (HCL, 2N) pour éliminer les carbonates et séchage à 50 ° C pendant une nuit. Des sous échantillons ($\simeq 1\text{g}$) des tranches de carottes, du sol organique et de la litière ont été utilisées pour la détermination du $\delta^{13}\text{C}$. Les mesures ont été réalisées avec un analyseur CARLO-ERBA CNElemental 2500 et un spectromètre de masse Isoprime après décarbonatation. Le rapport C/N a été mesuré avec un analyseur CN Elemental Analyzer (Flash Elemental) sur les différents niveaux de la carotte et le sol organique et de la litière. Les pigments totaux ont été déterminés en HPLC (Thermofinnigan HPLC) sur tous les niveaux de la carotte après extraction des pigments à l'acétone. Ces différentes méthodes sont détaillées dans Dejunet et al. (Annexe B).

Les concentrations en CH_4 ont été déterminées en Chromatographie Phase Gazeuse couplé à un détecteur à ionisation de flamme (FID) aussi rapidement que possible après équilibration entre les phases gazeuse et aqueuse (2-3h après le prélèvement) comme cela est décrit dans Abril et Iversen (2002). Ainsi la quantité d'eau, la porosité et le coefficient de solubilité du CH_4 nous permettent de calculer précisément la répartition entre les phases gazeuse et aqueuse du gaz analysé et de déduire la concentration en CH_4 dans les eaux interstitielles des sédiments.

4.2.2.3 Protocole d'incubations

Les cinétiques de production de CO_2 et de CH_4 sur les carottes comme sur les sols et les végétaux ont été estimées par des incubations en laboratoire. L'évolution des concentrations en CO_2 et de CH_4 est suivie au cours du temps dans des "slurries" pour les sols et les végétaux. Pour les carottes et les végétaux, les slurries sont mélangées lors de la mesure de concentration puis incubées ensuite. Les slurries sont des flacons sérum de 70 et 170 mL qui contiennent un mélange 1 :1 massique d'eau déionisée (10 mL) et d'un mélange homogène de sol, de litière, de sédiments et de végétaux (10 g). Les sols et les sédiments sont homogénéisés et les parties les plus grossières sont éliminées (morceaux de racines, écorce,...). Dans le cas d'incubations avec des végétaux, ils sont finement hachés et mélangés avec du sol dans les proportions suivantes : 1 g de végétaux et 9 g de sol pour 10 mL d'eau déionisée. Les flacons sont tous purgés sous N_2 afin d'atteindre l'anoxie puis placés à 30 ° C sans agitation et à l'obscurité. En effet, d'après Dannenberg et al. (1997) l'agitation des slurries dans le but de produire du CH_4 notamment empêche les consortia de bactéries méthanogènes de se mettre en place et ralentit alors leur métabolisme.

Les mesures sont réalisées sur 5 réplicats pour chaque type de mélange. Les incubations ont été suivies pendant 1 an avec des fréquences de mesures allant de 1 à 5 mois. Avant chaque série de mesure, les flacons étaient purgés à l'azote afin d'éliminer les fortes concentrations en gaz accumulées dans la phase gazeuse. Dans le cas où aucune mesure de production n'était réalisée pendant plusieurs mois, les flacons étaient tout de même purgés tous les deux mois de manière à limiter l'accumulation de gaz dissous (CH_4 , CO_2 et H_2) et de conserver des conditions physico-chimiques relativement stables dans les flacons. Les flacons restaient dans l'incubateur à 30 ° C entre 2 séries de mesures. La composition

Nom de l'incubation	Composition
SS	10g de sol suspendu + 10mL d'eau déionisée
Litière	10g de litière + 10mL d'eau déionisée
SM	10g de latérite + 10mL d'eau déionisée
SO	10g de "sol organique" + 10mL d'eau déionisée
SO/SM	5g de SM + 5g de SO + 10mL d'eau déionisée
Ficus	1g de feuilles de ficus + 9g de SO/SM + 10mL d'eau déionisée
Palmier	1g de feuilles de palmier + 9g de SO/SM + 10mL d'eau déionisée
Épiphyte	1g de feuilles d'épiphyte + 9g de SO/SM + 10mL d'eau déionisée

TAB. 4.1 – Composition des différents mélanges préparés pour les incubations long terme de production de CO₂ et de CH₄ par les sols et la biomasse immergée

des différents mélanges utilisés pour les incubations sont présentés dans le tableau 4.1. La figure 4.1 représente un exemple de l'évolution des quantités totales de CH₄ et de CO₂ dans les flacons d'incubations qui permettent de calculer les vitesses de production pour chaque série d'analyse. Sur la figure 4.1 on peut constater la bonne reproductibilité d'un échantillon à l'autre pour un même mélange.

4.2.3 Résultats

4.2.3.1 Sédiments de la zone littorale

Caractéristiques géochimiques de la MO

Les profils verticaux de carbone organique total (TOC), $\delta^{13}\text{C}$, du rapport C/N et de pigments totaux obtenus sur une carotte unique prélevée en décembre 2003 dans les sédiments de berge du barrage de Petit-Saut sont présentés sur la figure 4.2. Pour comparaison, le sol organique et dans la litière sont ajoutés sur la figure 4.2. Dans les sédiments de berge prélevés en Décembre 2003, le TOC et le rapport C/N décroissent sur le 8 premiers centimètres de 14% à 1% et de 31 à 17, respectivement puis restent constants plus en profondeur. Les concentrations en pigments totaux sont détectables uniquement sur les 8 premiers centimètres et varient de 8 à 16 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Les valeurs du $\delta^{13}\text{C}$ décroissent de -29‰ à -30.5‰ sur les 4 premiers centimètres de sédiments puis augmentent avec la profondeur jusqu'à -25.7‰ à -20 cm.

Le contenu en TOC et le rapport C/N du SO sont inférieurs à ceux de la litière (figure 4.2). Par contre, le $\delta^{13}\text{C}$ du SO est supérieur à celui de la litière. Ces deux sols ont un contenu en TOC plus important que les sédiments de surface prélevés en période de basses-eaux (décembre 2003) et qui est resté immergé pendant 10 ans. La rapport C/N de la litière est très proche des valeurs mesurées pour les sédiments de surface alors que celui du SO est proche des valeurs mesurées à environ 5 cm de profondeur (figure 4.2). Les $\delta^{13}\text{C}$ de la litière et des sédiments de surface sont très proches autour de -29‰ et celui du SO

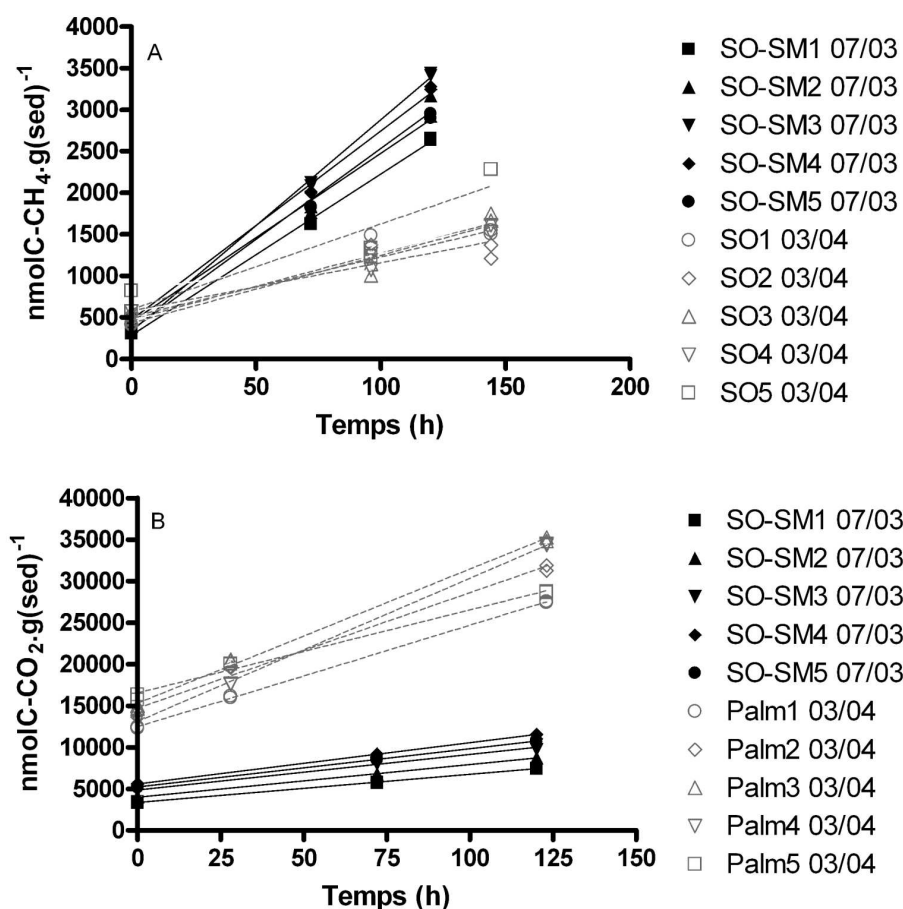


FIG. 4.1 – (A) Évolution des quantités totale de (A) CH₄ pour les incubations du mélange sol organique–sol minéral (SO-SM) en juillet 2003 (07/03) et du sol organique (SO) en mars 2004 (03/04) et (B) de CO₂ pour les incubations du mélange sol organique–sol minéral (SO-SM) en juillet 2003 (07/03) et du mélange Palmier–SO–SM (Palm) en mars 2004 (03/04)

est plus important (-28.5‰) (figure 4.2, voir aussi De Junet et al. en Annexe B pour une interprétation plus détaillée). À partir de ces profils, on peut définir le sédiment de berge comme la superposition d'une couche de 10 cm d'épaisseur d'un mélange sol organique–litière sur un horizon latéritique.

Distributions verticales du CH₄ et des vitesses de production de CH₄ et CO₂

Les profils de concentrations en CH₄ présentés en figure 4.3 correspondent à des carottes de sédiments de berge prélevées en décembre 2003 (figure 4.3 A et son répliquat 4.3 C) et en mai 2004 (figure 4.3 E et son répliquat 4.3 H). Les duplicats ont été prélevés à quelques dizaine de cm l'un de l'autre, le même jour. Sur le profil 4.3 A, les concentrations en CH₄ augmentent de 0.004 à 2.86 mmol.L⁻¹ entre la surface du sédiment et -5 cm puis décroissent et se stabilisent autour de 1 mmol.L⁻¹ à partir de -12 cm. Sur le second profil

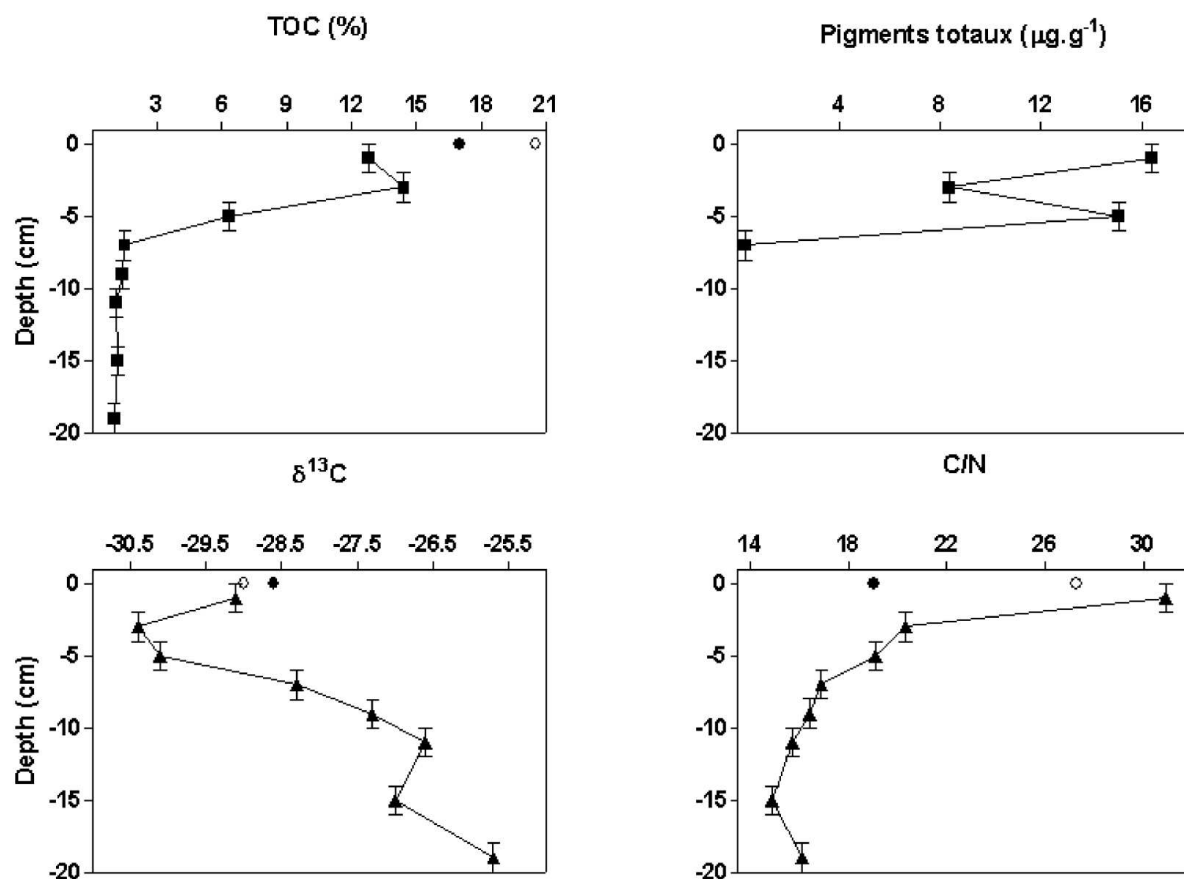


FIG. 4.2 – Profils de Carbone Organique Total (TOC, % (w/w)), pigments totaux ($\mu\text{g.g}^{-1}$), $\delta^{13}\text{C}$ (‰) et du rapport C/N dans les sédiments de berge du barrage de Petit-Saut (Prélèvement de Décembre 2003 en zone littorale). Le TOC, le $\delta^{13}\text{C}$ et le rapport C/N du sol organique (disque noir) et de la litière (rond noir) sont ajoutés par comparaison.

de décembre 2003 (figure 4.3C) les concentrations en CH_4 sont très inférieures au premier et augmentent de 0.007 à 0.5 mmol.L^{-1} entre la surface du sédiment et -5 cm puis décroissent et se stabilisent autour de 0.4 mmol.L^{-1} à partir de -12 cm . En mai 2004, sur le premier profil obtenu (figure 4.3E) les concentrations en CH_4 sont stables autour de 0.33 mmol.L^{-1} sur les 5 premiers cm puis décroissent et se stabilisent autour de $0.005 \text{ mmol.L}^{-1}$ à partir de -9 cm . Sur le second profil de mai 2004 (figure 4.3H), les concentrations augmentent de $0.005 \text{ mmol.L}^{-1}$ à $0.054 \text{ mmol.L}^{-1}$ en 7 cm puis décroissent et se stabilisent autour de 0.03 mmol.L^{-1} à partir de -10 cm .

La production de CH_4 a été mesurée sur chacun des niveaux des carottes prélevées. En décembre 2003 sur la première carotte (figure 4.3B), elle augmente de 8.5 à $18 \text{ nmol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ entre la surface du sédiment et -5 cm de profondeur puis diminue pour atteindre $0.5 \text{ nmol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ à -11 cm de profondeur. Sur la seconde carotte de décembre 2003 (figure 4.3D), la production de CH_4 est constante autour de $7.3 \text{ nmol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ puis chute à $0.4 \text{ nmol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ à -5 cm de profondeur et deviennent négligeables plus en profondeur. En mai

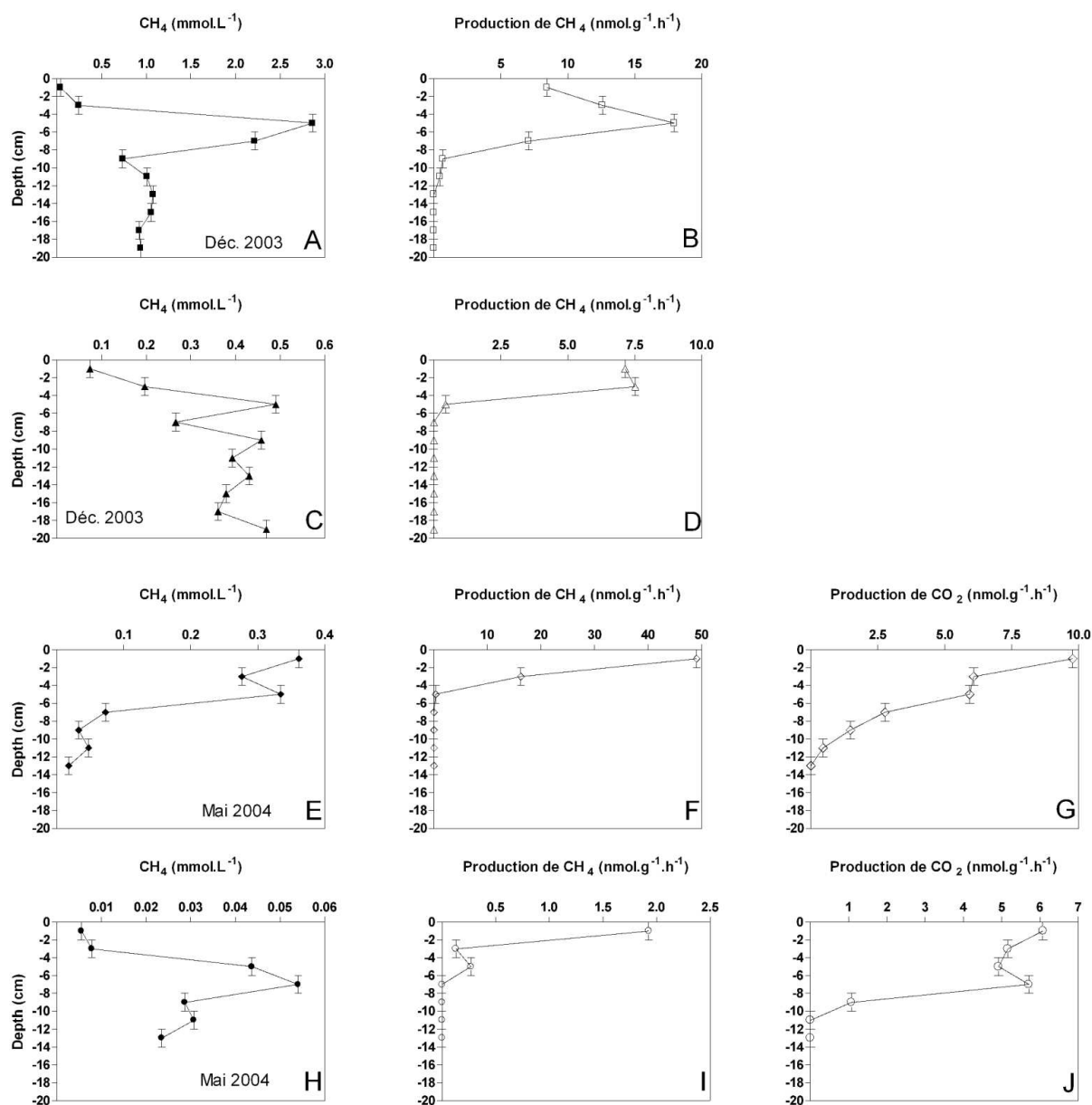


FIG. 4.3 – Profils de concentrations en CH₄ dans les carottes de sédiments de berge du barrage de Petit-saut prélevées en décembre 2003 (A et C) et en mai 2004 (E et H). Sur chaque niveau, les vitesses de production de CH₄ (B, D, F, I) et de CO₂ (G et J) ont été déterminées lors d'incubations en conditions anoxiques. Noter les différentes échelles horizontales sur chaque graphique.

2004, sur le premier profil (figure 4.3F), la production de CH_4 décroît de 49 à 0.02 entre la surface et -5 cm de profondeur puis se stabilise autour de cette dernière valeur. Sur le second profil (figure 4.3I), les vitesses de production de CH_4 décroissent de 1.93 à 0.02 entre la surface et -7 cm de profondeur puis deviennent négligeables plus en profondeur. Les vitesses de production de CO_2 n'ont été estimées que sur le profils de mai 2004 (figures 4.3 G et J). Elles décroissent de 10 et 6.1 $\text{nmol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ en surface à des valeurs négligeables à partir de -12 cm sur le premier et le second profil respectivement.

La variété des profils verticaux de concentrations en CH_4 et de cinétiques de production de CH_4 et CO_2 sur ces 4 carottes témoignent de la grande hétérogénéité spatiale des processus au sein des sols échantillonnés.

4.2.3.2 Évolution de la production pendant un an

La figure 4.4 montre l'évolution des vitesses de production de CO_2 et de CH_4 mesurées *in vitro* pendant l'année de suivi. Les productions par les sols présentées sur cette figure sont des productions nettes. Pour les végétaux, nous avons mesuré les productions de gaz biogéniques sur des mélanges de SO-SM (9g) avec 1g de végétal (tableau 4.1). Les vitesses de production présentées sur cette figure ont été calculées de manière à n'obtenir que la part de la production imputable au végétal seul. Les productions du SO-SM ont donc été retranchées aux vitesses de production des mélanges SO-SM + végétaux et la différence a été attribuée à la seule masse de végétal présent dans le mélange.

Les vitesses de production de CO_2 des sols suivent toutes la même évolution et diminuent au cours du temps (figure 4.4). En une année, elles sont passées de 8 à 2 $\text{nmol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ pour le SM et de 200 à 18 $\text{nmol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ pour le SO. La seule exception est le SS dont les vitesses de production sont restées constantes autour de 95 $\text{nmol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ pendant cette année d'incubation (figure 4.4). Pour les végétaux seuls, les vitesses de production de CO_2 augmentent au cours des 2 premiers mois d'un facteur 2.5 à 69 pour l'épiphyte et le palmier respectivement puis elles diminuent et se stabilisent à des valeurs autour de 50 $\text{nmol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ pour le palmier et l'épiphyte et 1000 $\text{nmol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ pour le ficus au bout d'un an d'incubation (figure 4.4).

Concernant le CH_4 , les vitesses de production par les sols et les végétaux augmentent au cours des premiers mois d'incubation, sauf pour l'épiphyte, puis diminuent et se stabilisent autour d'une valeur seuil au bout d'un an (figure 4.4). Elles augmentent d'un facteur 3 à 500 pour le ficus et le palmier respectivement faisant passer les vitesses de production de 800 à 10000 $\text{nmol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ pour le ficus et de 120 à 8000 $\text{nmol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ pour le palmier en 2 mois (figure 4.4). Pour le SM et la litière l'augmentation des vitesses de production s'étale sur 4 et 6 mois respectivement (figure 4.4). Au bout d'un an d'incubation les productions de CH_4 ont fortement diminué excepté pour le SS (figure 4.4), et se stabilisent à des valeurs variant de 0.02 $\text{nmol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ pour le SM à 1000 $\text{nmol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ pour l'épiphyte. Pour le SS, la production de CH_4 augmente d'un facteur 50 au cours des 3 premiers mois puis se stabilise à une valeur maximale de 7 $\text{nmol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ (figure 4.4).

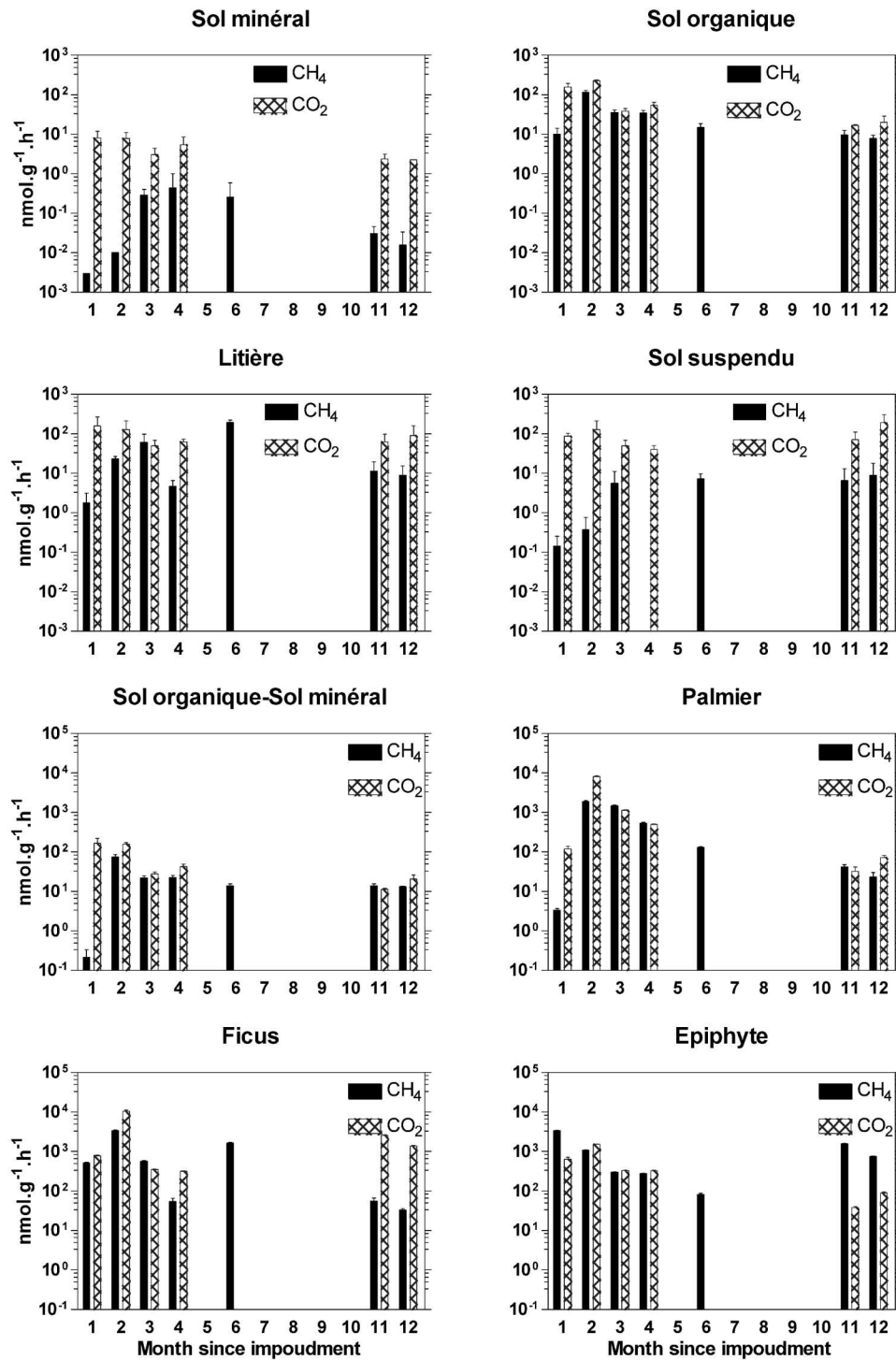


FIG. 4.4 – Évolution des vitesses de production de CO₂ et de CH₄ pendant un an dans des slurries anoxiques par des sols et des végétaux seuls (voir texte). Il est important de noter la différence d'échelle entre, d'une part, les incubations de sols et d'autre part, celles du mélange SO-SM et des végétaux.

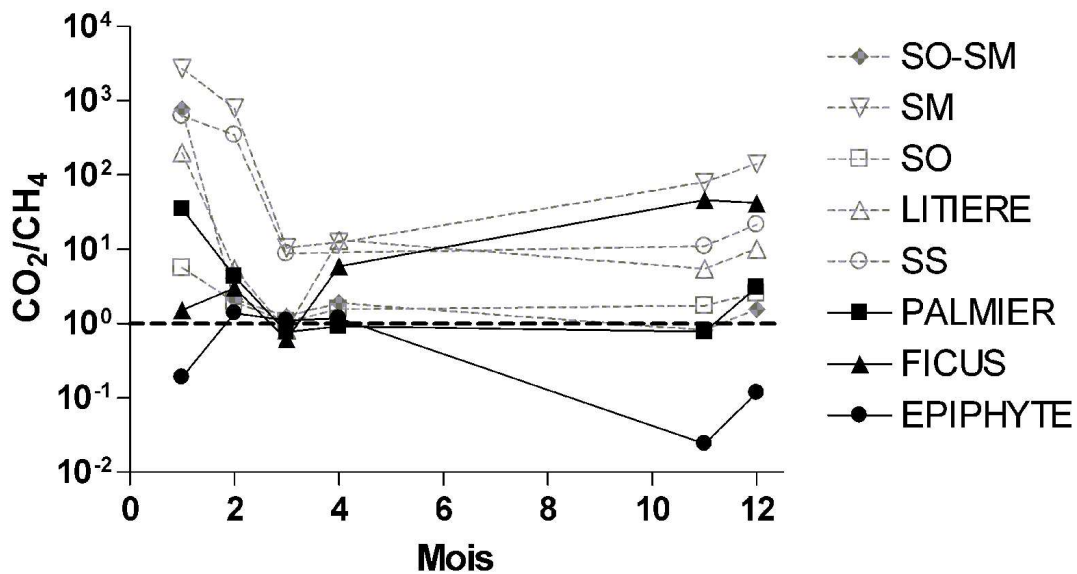


FIG. 4.5 – Évolution temporelle du rapport des vitesses de production de CO_2 sur celle de CH_4 pendant un an après mise en eau et établissement de l'anoxie dans les incubations de sols et de végétaux seuls (voir texte).

L'évolution temporelle des rapports des vitesses de production de CO_2 sur celles de CH_4 est montrée sur la figure 4.5. D'une manière générale, ce rapport est élevé juste après la mise en eau puis diminue rapidement au cours des premiers mois puis se stabilise entre 0.07 pour l'épiphyte et 60 pour le SM. Le rapport moyen CO_2/CH_4 des sols est toujours supérieur à celui des végétaux (figure 4.5). Les incubations contenant du ficus sont les seules pour lesquelles le rapport CO_2/CH_4 augmente après la mise en eau.

Pour la plupart des incubations, au bout de quelques mois, les productions sont stabilisées à une valeur seuil. Ces vitesses de production seuil sont en général plus élevées pour les végétaux que pour les sols et les incubations contenant des végétaux produisent proportionnellement plus de CH_4 que celle n'en contenant pas.

4.2.3.3 Comparaison des productions de gaz par les sols et par les végétaux

Le tableau 4.2 synthétise les résultats de ces incubations sous forme de moyenne sur un an.

Le contenu en carbone organique total (TOC) est très variable d'un sol à l'autre (tableau 4.2). Le TOC du sol suspendu (SS) est le plus élevé (42%) du fait de sa formation à partir de la dégradation de végétaux directement sur les branches des arbres sur lesquels ils se développent. Les végétaux à partir desquels ce sol se développent sont les feuilles de l'arbre sur lequel se forme ce sol et les épiphytes qui s'y installent. Pour les sols "terrestres", le TOC diminue de 20% à 0.37% de la litière au sol latéritique, passant par le SO et le mélange

	Incubation	TOC % (w/w)	Prod. Moy nmol.g ⁻¹ .h ⁻¹		CO ₂ /CH ₄	Perte en C %
			CO ₂	CH ₄		
Sols	SS	42	96±58	5±4	213	2.5
	Litière	20.5	92±43	44±70	21	7.0
	SO	17	86±87	33±39	4	7.5
	SM	0.37	5±2.7	0.15±0.18	623	14.5
	SO-SM	8.37	71±72	23±24	129	12.0
Mélange sols- végétaux	Ficus	12.0	327±426	106±146	8	38
	Palmier	11.9	225±326	79±97	38	27
	Épiphyte	12.3	113±115	127±112	0.89	21
Végétaux (Calculé par différence)	Ficus	45	2626±3882	897±1306	16	82
	Palmier	44.5	1678±3223	585±781	7.5	53
	Épiphyte	47.5	492±551	1067±1153	0.66	36

TAB. 4.2 – Contenu en carbone organique total (TOC), moyenne des vitesses de production de CO₂ et de CH₄ pendant l'année d'incubation, rapports des vitesses de production de CO₂ sur celle de CH₄ et pourcentage de carbone minéralisé pendant un an en considérant les productions cumulées de CO₂ et de CH₄. La composition des mélanges incubés est reportée dans le tableau 4.1. Le pourcentage de carbone minéralisé en un an est calculé en considérant que le carbone ne peut être perdu que par production de CO₂ et de CH₄. Les vitesses moyenne de production de CO₂ et de CH₄ sont sommées et la quantité de gaz biogéniques produit est calculée pour des incubations d'un an de 10g de sols et de mélanges sols + végétaux et des incubations de 1g de végétaux seuls. La quantité totale de gaz produit ainsi calculée est comparée à la quantité de carbone initialement présente dans l'incubation.

SO-SM alors que l'état d'altération du sol augmente. Le TOC des végétaux est beaucoup plus important que celui des sols et il est semblable d'un végétal à l'autre autour de 45%.

Les vitesses de production moyenne de CO₂ par les sols sont semblables d'un sol à l'autre à l'exception du sol latéritique (SM) qui présente des valeurs d'un ordre de grandeur inférieur (tableau 4.2). En moyenne sur un an, les productions de CO₂ par les sols sont inférieures à celle des mélanges sols-végétaux d'un facteur 3 (tableau 4.2). Cette différence est imputable à la présence des végétaux. En effet, lorsque la vitesse de production du mélange SO-SM est retranchée aux vitesses de production des mélanges SO-SM + végétaux et que la différence est attribuée à la seule masse de végétal présent dans le mélange, les vitesses de production de CO₂ par gramme de végétal sont 1 à 2 ordres de grandeur supérieures à celle des sols (tableau 4.2).

Les productions moyennes de CH₄ sont très hétérogènes d'un sol à l'autre, variant de 0.15 à 44 nmol.g⁻¹.h⁻¹ pour les sols latéritique (SM) et la litière respectivement (tableau 4.2). La vitesse de production moyenne de CH₄ par les mélanges SO-SM + végétaux est de l'ordre de 100 nmol.g⁻¹.h⁻¹. La différence entre ces 2 types d'incubation est elle aussi attribuable à la présence de végétaux dont les vitesses de production individuelles de CH₄

varient de 585 à 1067 $\text{nmol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ (tableau 4.2).

Le rapport CO_2/CH_4 moyen des sols est en moyenne supérieur à celui des végétaux seuls d'un facteur 25 (tableau 4.2). Les végétaux produisent donc proportionnellement plus de CH_4 que les sols pour une même quantité de CO_2 produit.

Les pourcentages de carbone minéralisé calculés pour des incubations d'un an à partir du cumul des productions de CO_2 et de CH_4 et du contenu en carbone initial dans les incubations sont reportés dans le tableau 4.2. Ils sont très variables d'une incubation à l'autre. La perte en carbone des sols varie de 2.5 à 14% pour le SS et le SM respectivement et sont de l'ordre de 7% pour le SO et la litière. Pour les végétaux seuls, les pourcentages de minéralisation sont beaucoup plus importants, ils varient entre 40 et 80% pour l'épiphyte et le ficus respectivement. Les mélanges sols + végétaux présentent des pertes en carbone intermédiaires. La matière organique des végétaux est donc minéralisée plus rapidement que celle des sols. Le temps de demi-vie de la biomasse foliaire semble être proche d'un an alors qu'elle serait beaucoup plus longue pour les sols.

4.2.4 Discussion

À partir des résultats obtenus, nous allons examiner le potentiel de production de CO_2 et CH_4 par la MO envoyée dans la retenue de Petit-Saut depuis sa mise en eau il y a dix ans. Nous disposons de deux niveaux d'information, d'abord sur les productions par les différents types de MO envoyés et ensuite sur la variabilité sur 10 ans de l'état du stock de MO en comparant les sols et les végétaux avec les carottes de berges. Enfin, nous disposons d'un bilan d'émissions atmosphériques de carbone sur 10 ans (section 3.3) qui pourra être comparé avec les quantités de CO_2 et de CH_4 produites par le stock de MO.

4.2.4.1 Les processus de dégradation de la matière organique et de production de CO_2 et de CH_4 par les sols et les végétaux immergés

La dégradation de la MO et la production de CO_2 et de CH_4 qui en résultent nécessitent la présence de communautés bactériennes méthanogènes et la présence de substrats métabolisables par ces bactéries.

La grande majorité des bactéries impliquées dans la dégradation de la MO produisent du CO_2 (Froelich et al., 1979; Conrad, 1989; Section 1.2). Les archeobactéries méthanogènes qui ont un métabolisme anaérobie strict et qui produisent du CH_4 et du CO_2 ou du CH_4 uniquement selon qu'elles réalisent une méthanogénèse acétoclastique ou par réduction du CO_2 , sont présentes dans tous les sols oxiques ou anoxiques (sables des déserts compris) et leur population augmente quand le milieu devient anoxique (Sextone et Mains, 1990; Koschorreck et Conrad, 1993; Bender et Conrad, 1994; Peters et Conrad, 1995, Le Mer et Roger, 2001). Le SS est très probablement une exception du fait de son développement sans contact avec les sols forestiers. La production de CH_4 par le SS est très faible et augmente lentement en un an (figure 4.4 et 4.5). Cette production peut résulter soit de la présence de bactéries méthanogènes apportées au niveau du sol suspendu par voie éolienne, soit d'une

contamination de l'échantillon au moment de la préparation des incubations par contact avec les autres sols soit d'une contamination des incubations au cours des analyses. Dans nos incubations, comme le montre les figures 4.4 et 4.5, la production maximale de CH₄ se met en place en quelques mois. De plus, l'importance relative de la production de CH₄ par rapport à celle de CO₂ augmente pendant cette période. Ceci résulte du développement des communautés méthanogènes qui, du fait des nouvelles conditions physico-chimiques (anoxie principalement), peuvent se développer. Les productions de CO₂ sont fortes dès le premier mois d'incubation (figure 4.4). Ceci témoigne de la présence et de l'activité importante des bactéries produisant ce gaz dans les différentes incubations avant la mise en eau et la mise en place des conditions anoxiques du fait de leur implication dans les cycles d'une grande variété d'éléments : carbone, azote, fer, manganèse, soufre (Froelich et al., 1979 ; Conrad, 1989 ; Section 1.2).

Les bactéries produisant ces biogaz ne peuvent se développer que si le substrat présente des quantités suffisantes de carbone organique (Garcia et al., 1974 ; Conrad, 1989 ; Boone, 2000 ; Le Mer et Roger, 2001). Le contenu en carbone augmente pour les différents états d'altération des sols qui dans l'ordre, du plus au moins altérés sont le sol minéral, le sol organique et la litière tandis que le mélange SO-SM présente un contenu en CO intermédiaire entre le SO et le SM. Pour ces quatre sols, lorsque l'on compare les teneurs en TOC et les productions de CO₂ et de CH₄, on obtient une corrélation linéaire significative (figure 4.6). Cette corrélation est aussi valable pour les sédiments de berge de Petit-Saut où les productions de CO₂ et de CH₄ sont maximales dans les 6 premiers centimètres de sédiments (figure 4.3) dans la zone de plus forte concentration de TOC (figure 4.2).

Le métabolisme complexe des méthanotrophes nous permet d'émettre quelques hypothèses sur les différences de vitesses de production de CO₂ et de CH₄ d'une incubation à l'autre. Les trois mélanges sols-végétaux ont un contenu en carbone organique inférieur à la litière et au SO et produisent jusqu'à 3 fois plus de CO₂ et de CH₄ que ces sols (figure 4.6). De la même manière, sur les profils verticaux prélevés en berge du barrage, les productions en CO₂ et CH₄ sont plus fortes sur les 5-6 premiers cm de sédiment (figure 4.3). Ces niveaux de sédiment contiennent de grandes quantités de pigments chlorophylliens, un rapport C/N compris entre 20 et 30 et un $\delta_{13}C$ très négatif (-30.5‰) (figure 4.2) ce qui indique la présence de végétaux d'origine terrestre (de Junet et al., soumis, voir Annexe B). Le matériel végétal frais contient donc du carbone organique beaucoup plus biodisponible pour les méthanogènes que celui des sols. En effet, les polysaccharides comme la cellulose, les hémicelluloses, et la chitine qui proviennent du matériel végétal sont facilement hydrolysables en molécules simples que les méthanogènes peuvent métaboliser. De plus, la plupart des composés aromatiques provenant des plantes peuvent aussi être dégradés par les communautés microbiennes anaérobies (Coldberg, 1988 ; Schink, 1988). En comparaison, la MO agée contenue dans les vieux sédiments et dont le carbone a subi des processus de minéralisation intense (la zone latéritique du sol par exemple) est très peu documentée mais semble être très réfractaire (Nedwell, 1984 ; Cicerone et Oremland, 1988). Comme cela a déjà été observé dans les écosystèmes tropicaux et boréaux (van den Pol-van Dasselaaar

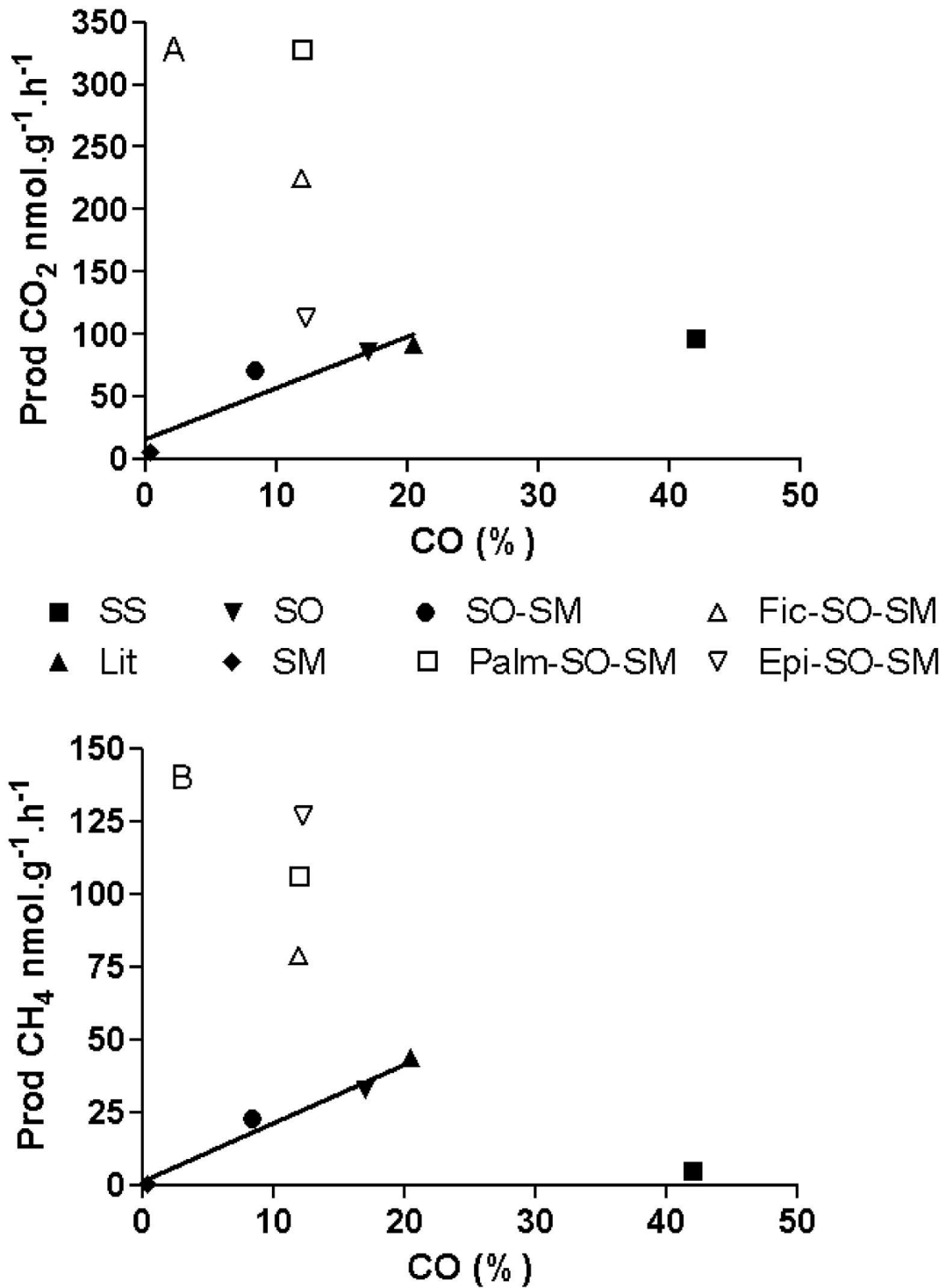


FIG. 4.6 – Productions moyennes obtenues au cours de la première année en (A) CO₂ et (B) CH₄ pour tous les échantillons incubés (sols et mélange sols + végétaux) en fonction de leur contenu en carbone organique (CO). Les productions de CO₂ et de CH₄ sont corrélées au CO pour les sols suivants : sol organique (SO), sol minéral (SM), litière (Lit) et le mélange SO-SM. Pour le CO₂ : $\text{Prod CO}_2 = 16.0 + 4.1 \times \text{CO}$; $r^2 = 0.86$. Pour le CH₄ : $\text{Prod CH}_4 = 1.5 + 2.0 \times \text{CO}$; $r^2 = 0.97$.

et al., 1999; Mayorga et al., 2005), la dégradation des végétaux serait responsable d'une large part des émissions de CH_4 et de CO_2 par les zones humides.

Les trois végétaux ont un contenu en carbone organique similaire (45%) et les quantités de gaz produites par les végétaux seuls varient de 500 à 2600 $\text{nmolCO}_2.\text{g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ pour l'épiphyte et le ficus respectivement et de 580 à 1100 $\text{nmolCH}_4.\text{g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ pour le palmier et l'épiphyte respectivement (tableau 4.2). Les feuilles de ficus et de palmier correspondent à du matériel végétal beaucoup plus lignifié que celui de l'épiphyte. Or, la lignine (bois) est la dernière substance végétale à être dégradée (Miyajima et al, 1997). Il en résulte que les vitesses de production de CH_4 par le mélange SO–SM–épiphyte est 25 à 50% plus élevée que les productions par les deux autres mélanges SO–SM–végétaux (figure 4.6). Si on ne considère que les végétaux seuls, les productions de CH_4 par l'épiphyte sont 7 à 1000 fois plus importantes au cours du premier mois que celle du ficus et du palmier respectivement (figure 4.4). De plus, les composés facilement assimilables par les communautés microbienne et méthanogène semblent être rapidement métabolisés puisque les vitesses de production chutent d'un facteur 3 à 70 au bout d'un an d'incubation pour l'épiphyte et le ficus respectivement (figure 4.4). La qualité de la MO assimilable et notamment le contenu en lignine, différent d'une plante à l'autre, semble donc également jouer un rôle important. Mais quel que soit leur contenu en composés plus ou moins réfractaires, les végétaux sont les principales sources de substrats pour les méthanogènes puisque le rapport CO_2/CH_4 des végétaux est plus faible que celui des sols (figure 4.5).

La qualité et la quantité de MO disponible pour les bactéries ne sont pas les seuls facteurs de contrôle sur les vitesses de productions de CO_2 et de CH_4 . La présence d'accepteurs d'électrons dont l'utilisation par les bactéries anaérobies est plus favorable que l'étape de la méthanogénèse (voir Section 1.2) va modifier la mise en place de ce processus au profit de la production de CO_2 . Ces accepteurs d'électrons peuvent aussi servir à oxyder le CH_4 en anaérobiose (comme avec les sulfates en milieu marin) et donc favoriser la production de CO_2 . Ainsi, lorsqu'on calcule la production théorique de CO_2 et de CH_4 par le mélange SO–SM en sommant les productions du SO et du SM, on obtient des vitesses de production de CO_2 50% inférieures à celles effectivement mesurées. Sur les deux premiers mois d'incubation, le mélange SO–SM produit 160 $\text{nmol}(\text{CO}_2).\text{g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ alors que la production calculée à partir des incubations individuelles serait de l'ordre de 100 $\text{nmol}(\text{CO}_2).\text{g}^{-1}.\text{h}^{-1}$. Le phénomène est similaire au bout d'un an d'incubation (15 contre 10 $\text{nmol}(\text{CO}_2).\text{g}^{-1}.\text{h}^{-1}$). Pour les productions de CH_4 , c'est le contraire. Les productions calculées de CH_4 pour le SO–SM à partir des productions par le SO et le SM (5 $\text{nmol}(\text{CH}_4).\text{g}^{-1}.\text{h}^{-1}$) sont largement supérieures à celles observées par ce mélange (0.2 $\text{nmol}(\text{CH}_4).\text{g}^{-1}.\text{h}^{-1}$) d'un facteur 25 pour le premier mois d'incubation. Par contre, au bout d'un an d'incubation, les productions par le mélange SO–SM sont 3 fois plus importantes que celle calculées par les incubations individuelles de SO et de SM. Le SM est un sol très riche en fer (Fe(III)) qui va être utilisé préférentiellement (pour produire du CO_2) par les bactéries avant la mise en place de la méthanogénèse (Conrad, 1989) expliquant ainsi la diminution de la méthanogénèse au profit de la production de CO_2 . La présence de bactéries méthanotrophes anaérobies

modifiant le rapport CO_2/CH_4 produit n'est pas exclue. Au bout d'un an d'incubation, les productions de CH_4 et de CO_2 sont supérieures aux productions calculées à partir des productions individuelles du SO et du SM. Ceci pourrait être dû à la formation de composés utilisables par les méthanogènes par les bactéries liées au fer lors de la dégradation de la MO.

Les productions obtenues doivent être considérées avec précaution puisqu'aucun contrôle n'a été effectué sur l'évolution du pH au cours de ces incubations. Les méthanogènes notamment, sont sensibles à ce paramètre. Le pH optimal pour ces bactéries est en général proche de la neutralité (de 6 à 8) mais elles peuvent également se développer à des pH acides autour de 4 (Patel et al., 1990; Maestrojuàn and Boone, 1991) comme à des pH basiques autour de 10 (Liu et al., 1990). L'écologie des méthanogènes présentes à Petit-Saut n'a jamais été étudiée et aucune information n'est disponible sur le pH optimal de ces bactéries. Au cours de ces incubations, le pH est certainement descendu à des pH acides puisque la dégradation de la MO produit des protons (tableau 1.4). Quoi qu'il en soit, les productions obtenues sont proches de celles obtenues par Miyajima et al. (1997) pour des incubations de sols tropicaux thaïlandais.

4.2.4.2 Extrapolation à l'échelle du barrage

Les cinétiques de production de CO_2 et de CH_4 obtenues avec les incubations de sols et végétaux peuvent être appliquées au stock de matière organique initialement présent lors de la mise en eau de manière à reconstruire le flux benthique (production par unité de surface et de temps) sur 10 ans depuis les sols et la biomasse immergées vers la colonne d'eau. Le flux benthique estimé à 10 ans sera ensuite comparé avec les flux benthiques de CO_2 et de CH_4 obtenus à partir des carottes de berge. Ensuite, les quantités totales de CO_2 et de CH_4 produits seront comparées aux quantités de carbone émis vers l'atmosphère par le barrage. Ces calculs sont basés sur l'hypothèse que le carbone de la biomasse et des sols immergés sont dégradés uniquement sous forme de CH_4 et de CO_2 .

La quantité totale de carbone immergé dans le barrage est proche de 9 MtC (tableau 4.3). La plus grande part du stock de carbone correspond à la biomasse végétale (58%) dont la densité de carbone a été déterminée sur le site du barrage de Petit-Saut au cours de l'étude d'impact (Étude d'Impact, 1987). Le carbone de la biomasse végétale est contenu à 95% dans la biomasse ligneuse; la biomasse foliaire ne représentant que 2% du stock de carbone total. Le second réservoir de carbone de la retenue est contenu dans les sols qui représentent 46% du carbone total. La densité de carbone des sols (tableau 4.3) a été estimée à partir de profils de 40 cm de profondeur en forêt tropicale (IPCC, 2001). La dégradabilité de la biomasse ligneuse n'a pas été étudiée et ne sera pas prise en compte dans le calcul de production de CH_4 et de CO_2 par la dégradation du stock de MO immergée.

Pour les extrapolations des résultats des incubations à l'échelle du barrage nous n'avons considéré que le stock de carbone de la biomasse foliaire et celui des sols. La production de CH_4 et de CO_2 par la biomasse foliaire a été calculée avec la moyenne des vitesses de

Origine de la MO	Densité de carbone tC.km ⁻²	Total retenue tC	%
Biomasse ligneuse ¹	16500	4950000	56
Biomasse foliaire ²	600	180000	2
Sols ³	12300	3690000	42
Total	27100	8820000	

TAB. 4.3 – Stock de carbone immergé lors de la mise en eau du barrage de Petit-Saut. Les densités de carbone de la biomasse ligneuse¹ et de la biomasse foliaire² ont été définies lors de l'Étude d'Impact (1987) et la densité de carbone des sols³ est celle déterminée pour les sols en forêt tropicale (IPCC, 2001).

production de gaz par unité de masse de carbone organique obtenues par les incubations de végétaux seuls. On considère donc que cette partie du stock se dégrade en suivant une loi d'ordre 1. Les calculs ont été faits avec un pas de temps mensuel et les quantités de carbone perdues sous forme de gaz sont retirées au stock de carbone végétal à chaque itération faisant ainsi baisser le contenu en TOC et donc la production de CO₂ et de CH₄ pour l'itération suivante. Les feuilles de la canopée de la forêt immergée lors de la mise en eau du barrage n'ont chuté que un an après la mise en eau donc nous avons considéré que la moitié du stock de biomasse foliaire était présent dès la première année (végétation basse) et que la seconde moitié de ce stock (feuilles des arbres) a commencé à se dégrader qu'au début de la seconde année.

Pour les sols, la répartition verticale des quantités de carbone et de la labilité de la MO impose de considérer deux fractions : une fraction organique (litière et humus) et une fraction latéritique (oxisols). En forêt tropicale, la part la plus organique du sol n'occupe que les dix premiers cm du sol (Chambers et al., 2001) et nous avons pu constater lors d'observations en forêt guyanaise et sur nos carottes que les horizons inférieurs (soit 30 cm pour un sol d'épaisseur totale de 40 cm) étaient constitués de latérite (figure 4.2). À partir des masses volumiques, du contenu en eau, de l'épaisseur des deux types d'horizons et du contenu en carbone de la latérite déterminé au cours de cette étude (tableau 4.2), nous avons déterminé la densité de carbone des deux horizons et le contenu en carbone organique moyen (% w :w) de l'horizon supérieur constitué de litière et de sol organique (tableau 4.4).

Le contenu en TOC obtenu pour l'horizon organique correspond aux mesures faites sur la litière et le sol organique obtenue en forêt autour de Petit-Saut (tableau 4.2) et le profil reconstitué à partir des données du tableau 4.4 présente une allure similaire à celui obtenu pour les sédiments de berge du lac (figure 4.2).

Afin de calculer les quantités de gaz biogéniques produites par les sols, nous avons utilisé la relation qui existe entre les productions de CO₂ et de CH₄ et le contenu en TOC (figure 4.6). La pente de cette relation correspond à la vitesse de production par unité de masse de carbone organique et indique que la dégradation des sols suit une loi d'ordre 1.

Horizon	Épaisseur cm	Masse volumique t.m ⁻³	Teneur en eau %	Densité du sédiment t.km ⁻²	TOC %	Densité de carbone tC.km ⁻²
Organique	10 ¹	1 ²	40 ²	60000 ⁵	18.5 [†]	11030 [‡]
Latéritique	30	1.4 ³	20 ³	336000 ⁵	0.37	1243 [§]
Total	40			396000	6	12300 ⁴

TAB. 4.4 – Stock de carbone des sols immergé lors de la mise en eau du barrage de Petit-Saut.

¹Chambers et al.(2001)

²Cleavland et al. (2003)

³Centurion et al. (2005)

⁴IPCC (2001)

⁵calculé à partir de l'épaisseur de l'horizon, de la masse volumique et de la teneur en eau.

[§]calculé à partir du TOC mesuré à Petit-Saut (figure 4.2) et de la densité du sédiment.

[‡]calculé par différence entre total⁴ et latéritique[§]

[†]calculé à partir des densités de carbone[‡] et de sédiment⁵ de l'horizon organique.

Les calculs de production de CO₂ et de CH₄ par le stock de carbone organique des sols en considérant la diminution du stock de carbone au cours du temps ont été faits de la même façon que ceux concernant la biomasse foliaire.

Les résultats obtenus en terme de production de CO₂ et de CH₄ par unité de surface (assimilable à un flux benthique) sont présentés sur la figure 4.7. Ils montrent une diminution en 10 ans de 600 à 300 tC-CO₂.km⁻².an⁻¹ (figure 4.7A) et de 300 à 150 tC-CH₄.km⁻².an⁻¹ (figure 4.7B) pour les sols. Du fait d'un stock beaucoup moins important, la biomasse végétale produit beaucoup moins de CO₂ et de CH₄ que les sols avec des flux benthiques variant de 150 tC-CO₂.km⁻².an⁻¹ (figure 4.7A) et 80 tC-CH₄.km⁻².an⁻¹ (figure 4.7B) à des valeurs négligeables au bout de 6 ans. Les végétaux qui ne représentent que 5% du stock de carbone issu des sols et de la biomasse immergés sont, d'après nos extrapolations, responsables de 8% et 9% des quantités totales de CO₂ et CH₄ produits. Le flux benthique total de carbone (figure 4.7C) est de 1100 à 500 tC.km⁻².an⁻¹ dont 2/3 sous forme de CO₂ et 1/3 sous forme de CH₄.

Dans la figure 4.7, les flux benthiques obtenus par extrapolation sur 10 ans d'incubations en laboratoire ont été comparés aux flux benthiques déduits par intégration sur la verticale des productions de CO₂ et de CH₄ des carottes de berge (figure 4.3). Les résultats obtenus avec les carottes de berge doivent être représentatifs de l'état physique et biogéochimique des sols et de la biomasse 10 ans après la mise en eau, c'est pourquoi ils sont comparés avec les résultats extrapolés sur 10 ans. Les flux benthiques de CO₂ obtenus à partir des carottes de mai 2004 sont très comparables d'une carotte à l'autre (figure 4.7A) et ils sont inférieurs d'un tiers au flux estimé par les incubations de sols au bout de 10 ans (200 contre 300 tC-CO₂.km⁻².an⁻¹). Les flux benthiques de CH₄ obtenus à partir des carottes de décembre 2003 et mai 2004 reflètent une plus grande hétérogénéité spatiale (figure 4.7B). Ils varient de 25 à 206 tC-CH₄.km⁻².an⁻¹ pour les carottes de décembre et de 13 à 390

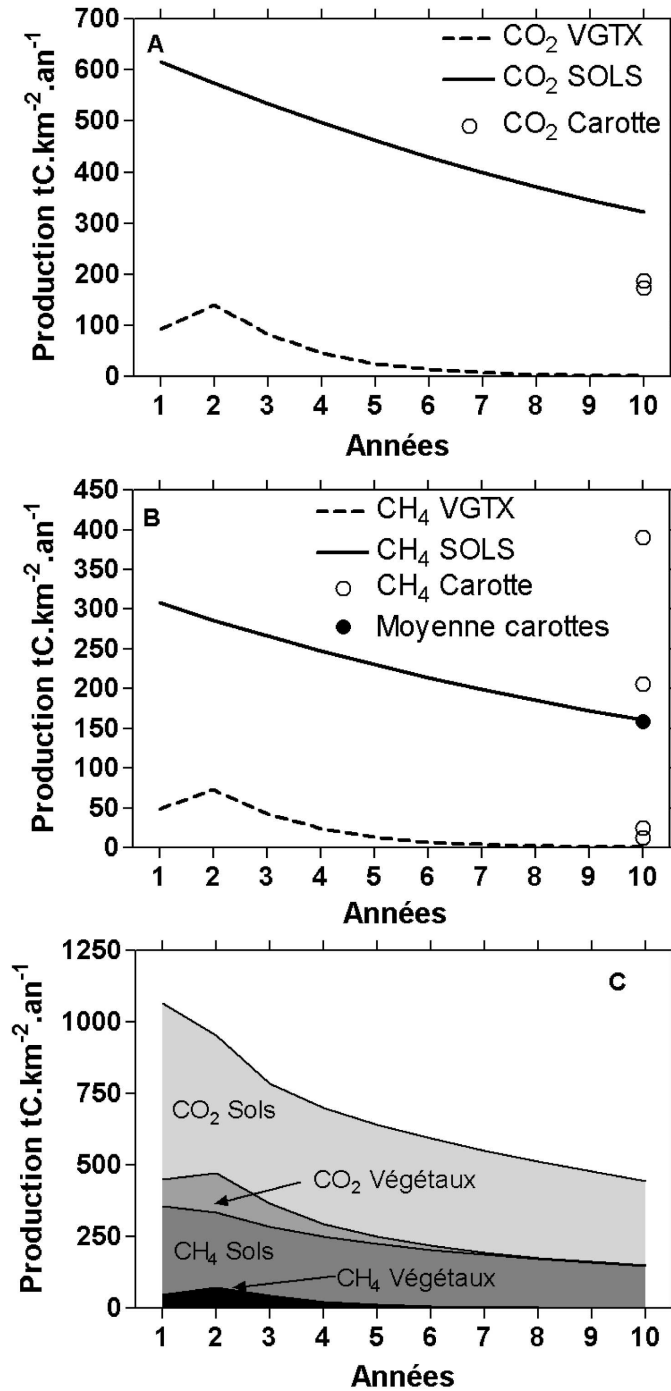


FIG. 4.7 – Évolution temporelle de la production ($\text{tC.km}^2.\text{an}^{-1}$) de CO_2 (A) et de CH_4 (B) calculé à partir productions de CO_2 et de CH_4 obtenues par incubations en conditions anoxiques. Le flux benthique total de carbone est représenté sur la figure (C). Les productions de CO_2 et de CH_4 obtenues avec les carottes de berge prélevées en 2003 (figure 4.3) sont données pour comparaison. Les flux benthiques obtenus à partir des carottes ont été placés à 10 ans sur les figures (A) et (B) puisque ces sols inondés doivent représenter les sols et la biomasse immergée lors de la mise en eau.

tC-CH₄.km⁻².an⁻¹ pour celles de mai 2004. La moyenne de ces quatre flux est cependant très proche du flux benthique déduit des incubations de sols (figure 4.7B) autour de 150 tC-CH₄.km⁻².an⁻¹. Les ordres de grandeur des flux benthiques découlant des incubations sont donc comparables à ceux obtenus avec le matériel prélevé en zone littorale.

Sur la figure 4.8A, les quantités de CH₄ et de CO₂ produites par la dégradation des sols et de la biomasse immergés sont comparées aux émissions atmosphériques sur 10 ans calculées dans la section 3.3. Les quantités totales de gaz produites sont du même ordre de grandeur que celles émises. Les différences les plus importantes correspondent aux trois premières années ; à partir de la quatrième année ayant suivie la mise en eau, les différences entre les émissions et l'approche en laboratoire deviennent négligeables. Dans le lac de Petit-Saut, suite à la mise en eau, la production phytoplanctonique a été très importante du fait de la mobilisation importante d'éléments nutritifs produits par la dégradation de la MO. Au cours des trois premières années les concentrations en chlorophylle ont atteint jusqu'à 80 µg.L⁻¹ et correspondaient à une production autochtone de 45 000 à 205 000 tC.an⁻¹. Cette matière organique a probablement constitué une source de carbone (très labile) supplémentaire qui pourrait expliquer cette différence sur les premières années. Les quantités de CH₄ produites sont toujours supérieures aux quantités de CH₄ émis et cette différence devient très significative à partir de la troisième année (figure 4.8A). 75% à 20% du CH₄ produit est émis vers l'atmosphère. Les émissions de CO₂ sont, à l'inverse, supérieure à notre estimation de production de CO₂ de 35% en moyenne, seuls les années 8 et 9 présentent des émissions 10 à 20% inférieure aux productions. Cette différence entre les quantités de CH₄ et CO₂ produites et émises peut être expliqué par l'oxydation du CH₄ qui transforme une grande quantité de CH₄ en CO₂ avant qu'il ne rejoigne l'atmosphère (voir section 4.3).

Sur la figure 4.8B, les productions cumulées de CH₄, CO₂ et totale de gaz (MtC) obtenue par les incubations sont comparées avec les émissions cumulées depuis la mise en eau. Les productions cumulées sont très similaires aux émissions cumulées autour de 2 MtC ; elles ne sont inférieures que de 0.2 MtC aux émissions au bout de 10 ans. Cette quantité de carbone minéralisé correspond à la dégradation de 52% du stock de carbone issu des sols, 100% de celui provenant de la biomasse foliaire et 22% du stock total de carbone, incluant la biomasse ligneuse. Cette perte de carbone est tout à fait cohérente avec celle estimée dans la section 3.3 à partir des émissions. La perte de 50% du carbone des sols a été comparée à la perte de carbone obtenue par la différence entre la densité de carbone des sols de forêts tropicales (tableau 4.3) et la densité de carbone obtenue sur la carotte de berge de Petit-Saut représentant les sols 10 ans après la mise en eau. La densité de carbone de la carotte a été calculée à partir des données de porosité des sédiments et du contenu en carbone organique de chaque niveau qui ont été intégrées sur la verticale. La carotte ne mesurant que 20 cm, les données des niveaux les plus profonds ont été extrapolée pour les profondeurs comprises entre 20 et 40 cm afin de pouvoir comparer la densité de carbone organique de ces sédiments avec les estimations de IPCC (2001) basées sur 40 cm. La densité de carbone organique résiduelle des sols serait de l'ordre de 3100 tC.km⁻², soit

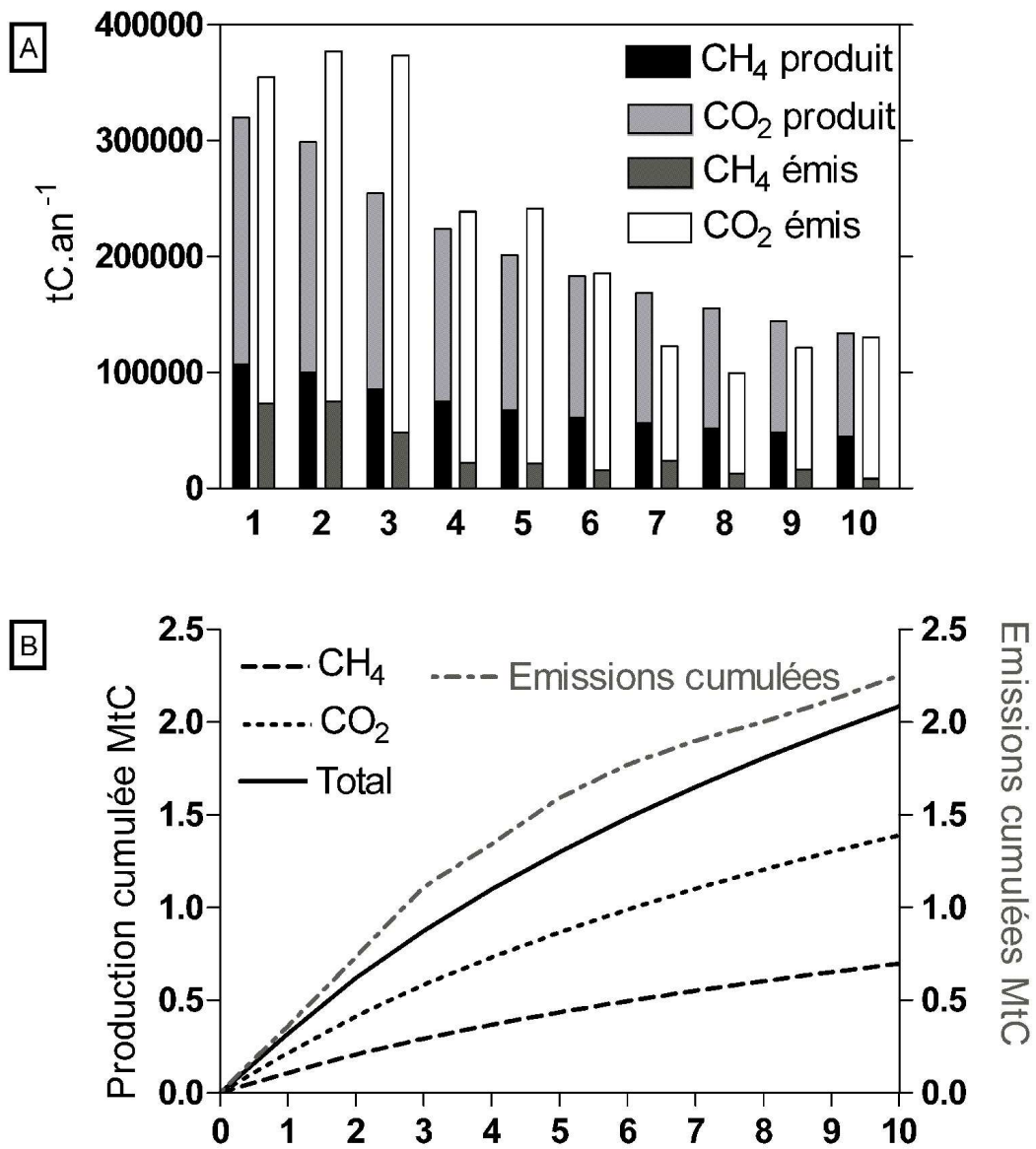


FIG. 4.8 – Évolution temporelle (A) des quantités de de CH₄ et de CO₂ produites ($tC \cdot an^{-1}$) et (B) des productions cumulées de CH₄, de CO₂ et totale (MtC). Les quantités de carbone émises sous forme de CO₂ et de CH₄ (figure A) et les émissions cumulées de CO₂ et de CH₄ (figure B) mesurées sur le barrage de Petit-Saut déterminés dans la section 3.3 sont ajoutées pour comparaison.

70% inférieure à celle estimée lors de la mise en eau (tableau 4.3). Cette perte de carbone est 20% supérieure à celle que nous avons estimée par les incubations. Cette estimation est à prendre avec précaution puisqu'elle n'est basée que sur un profil vertical de carbone organique et les profils de concentrations en CH_4 ont montré une très forte hétérogénéité spatiale.

4.2.5 Conclusions

La production potentielle en CH_4 et CO_2 des différentes parties du stock de carbone ennoyé lors de la mise en eau du barrage de Petit-Saut montre que la biomasse végétale serait un stock de carbone facilement et rapidement minéralisable. La qualité de la MO la constituant semble être une source de substrat très favorable aux méthanogènes. La MO des sols est minéralisée plus lentement que celle de la biomasse foliaire. Les sols sont constitués de MO plus réfractaire résultant des processus de pédogénèse. De plus, la qualité de la MO les constituant est moins favorable aux méthanogènes que ne l'est la MO végétale.

L'extrapolation à 10 ans des résultats des incubations en laboratoire confirme que la dégradation du stock de MO ennoyé lors de la mise en eau est la principale source de gaz à effet de serre dans le barrage depuis la mise en eau ce qui confirme les résultats de la section 3.3.

Nous avons également montré qu'il y avait une différence non-négligeable entre les quantités de CO_2 et de CH_4 produites et celle émises. Cette différence peut être attribuable à l'oxydation du CH_4 en CO_2 .

4.3 Quantification of aerobic methane oxidation at a tropical reservoir : a kinetics approach¹

RÉSUMÉ :

Le réservoir tropical de Petit-Saut (Guyane Française) possède un hypolimnion anoxique très riche en CH₄ (>400 μmol.L⁻¹) et une oxycline située à environ 5 m de profondeur. Nous avons étudié les cinétiques michaelienne d'oxydation aérobie du CH₄ dans l'épilimnion et dans la rivière en aval du barrage. Les résultats révèlent la présence d'une population de bactéries méthanotrophes très actives. Dans l'épilimnion, la vitesse d'oxydation maximale, V_{max} , de 80±9 μmol.L⁻¹.h⁻¹ et une constante de demi-saturation, K_m , de 280±66 μmol.L⁻¹ qui montre que la majorité du CH₄ diffusant depuis l'hypolimnion est oxydé en quelques heures. Dans la rivière à l'aval, le V_{max} et le K_m sont plus faibles que dans l'épilimnion ($V_{max} = 20±4$ μmol.L⁻¹.h⁻¹ and $K_m = 39±18$ μmol.L⁻¹). Cette différence s'explique par la dilution des eaux de l'épilimnion riches en méthanotrophes par les eaux de l'hypolimnion quand elles passent dans les turbines. De telles vitesses d'oxydation sont similaires à celles mesurées dans des réservoirs boréaux qui présentent la même gamme de concentration en CH₄.

Nos incubations couvrant toute la gamme de concentration du réservoir, nous avons pu intégrer, à l'aide de profils de concentrations sur une année entière en différentes stations, ce processus biogéochimique au système lac-rivière aval entier. Dans le lac, 90% du CH₄ diffusant depuis l'hypolimnion est oxydé et le CO₂ produit par l'oxydation contribue à 30% du flux diffusif à la surface du lac. Dans la rivière à l'aval du barrage, moins de 40% du CH₄ qui atteint la rivière est oxydé. À l'échelle du système, 90% du CH₄ produit dans le réservoir est consommé et ne rejoint jamais l'atmosphère.

¹Ce chapitre fait l'objet d'une publication : F. Guérin and G. Abril. to be submitted

ABSTRACT :

The Petit Saut Reservoir in French Guiana has an anoxic and methane-rich ($>400 \mu\text{mol.L}^{-1}$) hypolimnion with an oxycline at around 5 meters depth. The Kinetics (Michaelis-Menten) of aerobic methane oxidation in the water was studied in the reservoir epilimnion and in the river downstream of the dam during the wet and dry seasons. Results revealed the presence of an exceptionally active population of methanotrophic bacteria. In the lake epilimnion, the maximum oxidation rate, V_{max} , was $80 \pm 9 \mu\text{mol.L}^{-1}$ and the half-saturation constant, K_m , was around $280 \pm 66 \mu\text{mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$ showing most of methane diffusing upward is consumed in a few hours at the oxycline. In the river downstream the dam, V_{max} and K_m were lower than in the lake hypolimnion ($V_{max} = 20 \pm 4 \mu\text{mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$ and $K_m = 39 \pm 18 \mu\text{mol.L}^{-1}$), which can be attributed to the dilution of epilimnion waters (rich in methanotrophs) with hypolimnion waters when passing through the turbines. Such high oxidation rates seem to be common in artificial lake with high methane concentration, under both boreal and tropical climates.

Incubations covering the wide range of CH_4 concentrations in the system together with vertical profiles that adequately cover the spatial and temporal variabilities allowed us to integrate this biogeochemical process to the whole lake. More than 90% of the CH_4 diffusing upward is oxidized and the CO_2 produced by methane oxidation contributes to about 30% of CO_2 flux from the lake to the atmosphere. Downstream of the dam, less than 40% of the CH_4 which reach the river is oxydized. For the whole Lake–River system, about 90% of the CH_4 produced in the reservoir is consumed and never reach the atmosphere.

Introduction

Methane (CH_4) is an important radiative trace gas, accounting for about 20% of the anthropogenic additional greenhouse effect (Cicerone and Oremland, 1988; Wuebbles and Hayhoe, 2002). Methane emissions by wetlands accounts for about 70% of natural CH_4 emissions and 40% of total CH_4 emissions (Wuebbles and Hayhoe, 2002), but documentation of emissions from these sources has been limited, particularly for tropical lakes (Bastviken et al., 2005). Recently, artificial lakes (i.e. reservoirs) were identified as significant CH_4 and CO_2 sources to the atmosphere (Delmas et al., 2001; Duchemin et al., 1994; Galy-Lacaux et al., 1997, 1999; Rosa and Schaeffer, 1994; Rudd et al., 1993). St. Louis et al. (2000) estimated that methane emissions by reservoirs could represent 12% of total CH_4 emissions, among which 90% in the tropics.

In aquatic ecosystems, methane oxidation is an important factor controlling CH_4 fluxes to the atmosphere. It is assumed that up to 80% of the CH_4 produced in freshwater and marine environments is oxidized and never reach the atmosphere, which makes microbial oxidation the largest methane sink on Earth (Reeburgh et al., 1993). Methane oxidation occurs in both aerobic and anaerobic compartments of ecosystems. In marine sediments, anaerobic methane oxidation plays a major role and strongly controls the methane and sulfate distributions and vertical fluxes (i.e. Iversen and Jorgensen, 1985). Anaerobic methane oxidation has also been observed in some marine and saline/alkaline anoxic waterbodies (Iversen et al. 1987; Joye et al., 1999). In freshwater systems, oxygen and methane distributions suggest that aerobic oxidation dominates and occurs in majority in oxic water columns (Rudd et al., 1974; De Angelis and Scranton 1993), at the sediment-water interface (Frenzel et al., 1990; Abril and Iversen 2002) and at the root-sediment interface (King, 1994).

Aerobic methane-oxidizing bacteria (methanotrophs) use CH_4 as their sole source of energy and carbon and are divided into two different types, based on their membrane structure and the carbon assimilation pathway (Hanson and Hanson, 1996). Type I methanotrophs have a high affinity for CH_4 and, can oxidize CH_4 at concentrations as low as atmospheric (Hanson and Hanson, 1996); they were found to dominate in low CH_4 and, high O_2 and NH_4^+ concentrations environments like upland soils, the open ocean and alkaline lakes. Type II methanotrophs have a low affinity for CH_4 and can exhibit a threshold concentration for CH_4 oxidation (Conrad, 1995); and generally dominate in CH_4 -rich and, O_2 and NH_4^+ -depleted environments like wetland/lowland soils, peat bogs and rice paddies (Hanson and Hanson, 1996).

In addition to methane concentrations, several other factors control the distribution and activity of methanotrophs. The temperature effect is modest, with a Q10 around 2. Oxygen availability is more important. Pure culture and field studies have shown that the O_2 half-saturation constant for aerobic CH_4 oxidation is relatively low ($0.14\text{-}58 \mu\text{mol.L}^{-1}$) (Rudd et al., 1974; Lidstrom and Somers, 1984; Jorgensen, 1985; Green and Dalton, 1986, Gebert et al., 2003). Oxygen limitation occurs principally close to the oxic/anoxic interface,

but where CH_4 concentrations and the potential for oxidation are the highest. Limitation of methanotrophic activity by light has also been shown to be highly significant in tropical and temperate lakes (Dumestre et al. 1999; Murase and Sugimoto, 2005). Finally, nitrogen might become a limiting factor for methanotroph growth, in nitrogen limited environments like in rice paddy soils (Bodelier et al., 2000).

The Petit Saut Reservoir is a tropical, freshwater and methane-rich system in French Guiana. Build on the Sinnamary River in 1994, the Petit Saut dam created an artificial lake, flooding at its maximum level 360 km² of uncleared tropical Rainforest. The lake is almost permanently stratified, with an anoxic and methane-rich (up to 700 μM) hypolimnion. Methane and oxygen distributions in such a system reveal that oxidation occurs in majority in oxic conditions and at two sites (Galy-Lacaux et al. 1999; Abril et al. 2005) : (1) at the oxycline in the lake water body, where methane diffuses upward and oxygen downward ; (2) in the River downstream, which receives hypolimnetic waters passing through the turbines and partly re-oxygenated at an aerating weir. Dumestre et al. (2001) have shown that these two compartments of the Petit Saut system contained highest numbers of methanotrophic bacteria, belonging exclusively to the type II methanotrophs. In addition, the inhibition of methane oxidation by light was studied in details by Dumestre et al. (1999).

In the present study we use a kinetics approach in order to quantify the significance of methane oxidation in both the Petit Saut reservoir-lake and the Sinnamary River. Apparent aerobic methane oxidation rates are determined in the epilimnion and at the oxycline, as well as in the river downstream of the dam. The kinetics parameters are then combined with CH_4 and O_2 concentration profiles sampled throughout a complete hydrological cycle in order to quantify the significance of aerobic methane oxidation in the carbon budget of the system.

Material and Methods

Study site

The Petit-Saut dam was constructed in the tropical forest of French Guiana on the Sinnamary River, 80 km upstream its mouth to the Atlantic Ocean (Figure 4.9). The reservoir started to be filled in January 1994 and covers 80 km of the Sinnamary River course (Figure 4.9). At its maximal level of 35m, reached in July 1995, 365 km² of uncleared tropical forest were flooded. The total water inflow by the Sinnamary River and its tributaries to the Petit Saut Reservoir has a daily average discharge of 235 m³.s⁻¹ with important seasonal and inter-annual variability. Classical hydrological years are separated into four seasons : the little wet season (Jan.-Fev.), the little dry season (March), the wet season (April-July) and the dry season (Aug.-Dec). The seasonal change in water depth is about 5m. The average surface of the reservoir is 300 km² and average residence time of water is 5-6 months. The lake water body remains stratified throughout the year with a thermocline around 4.5-8m depth and an oxic epilimnion and an anoxic hypolimnion (Galy-Lacaux et al. 1999). The reservoir outflow is located at 16 meters depth and receives

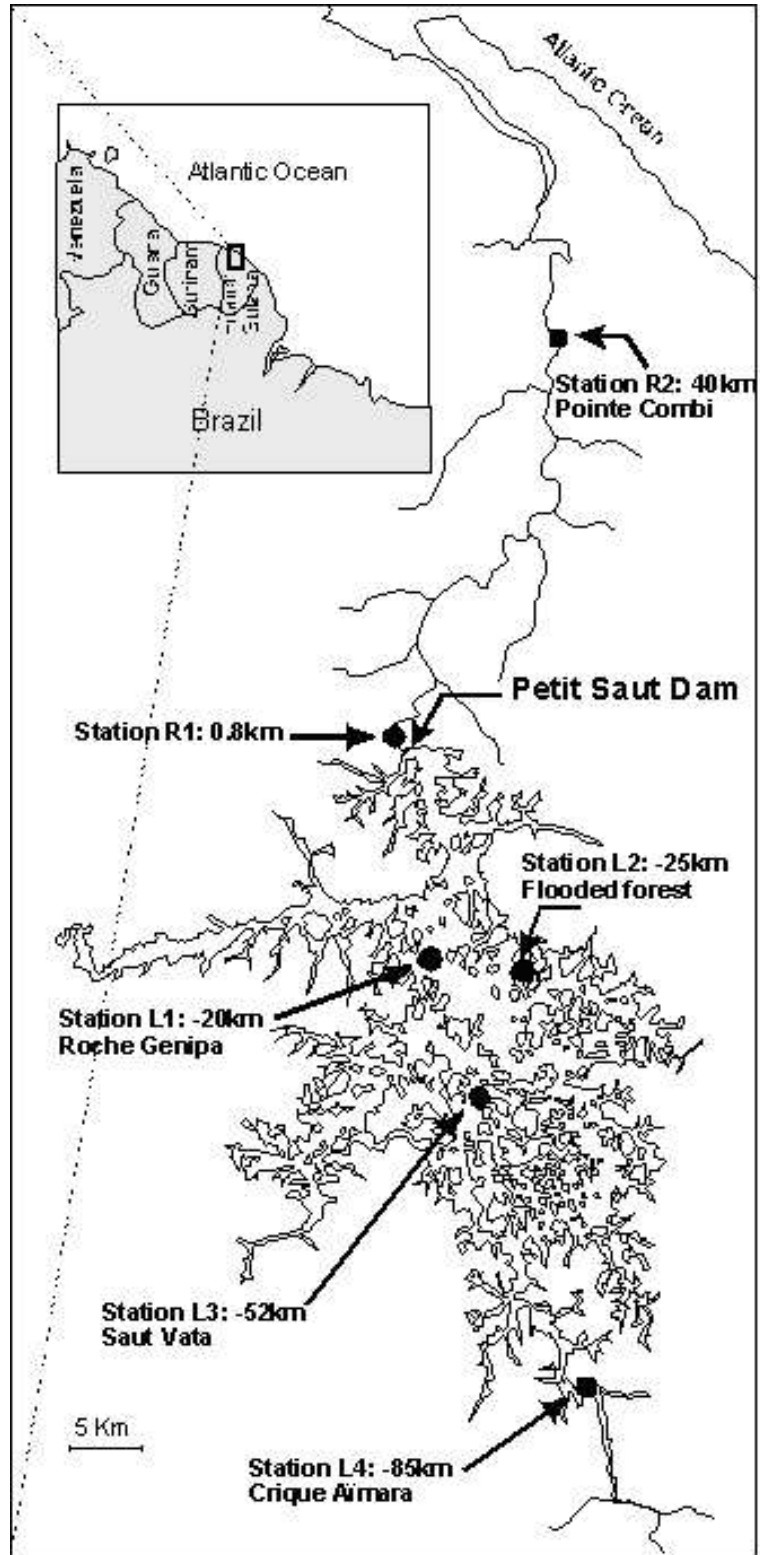


FIG. 4.9 – Map of the Petit-Saut Reservoir and the Sinnamary River showing the location of the sampling stations.

a mixture of epilimnetic and hypolimnetic waters (Galy-Lacaux et al. 1999; Abril et al. 2005). Downstream of the dam, an aerating weir was constructed in order to re-oxygenate the waters and degas the methane to avoid problems of hypoxia due to methanotrophy in the river downstream (Gosse et al. 2000). Downstream of the dam, the Sinnamary River has a 3m average depth and is influenced by the tide with an average amplitude of 0.5 m.

Sampling Strategy

Five different stations were selected at the Petit Saut system (Figure 4.9), four located on the lake (notated L1 to L4) and two on the river downstream of the dam (notated R1 and R2). Station L1 (Roche Genipa) is a reference station at the center of the lake on the previous riverbed, where the water depth is maximal (35m at the end of the wet season) and where depth-integrated CH₄ concentrations are representative for the average conditions in the reservoir (Galy-Lacaux et al. 1999; Abril et al. 2005). Station L2 is located nearby Station L1 but in the flooded forest, with a maximal water depth of 14m. Stations L3 (Saut Vata) and L4 (Crique AÃmara) are located upstream in the lake, on the previous riverbed, respectively at 52 and 85 km from the dam. Water maximal depths at stations L3 and L4 are respectively 26m and 28m.

Stations R1, R2 and L1 were monitored monthly by the HYDRECO laboratory for 10 years since 1994 (Abril et al. 2005), for temperature and methane and oxygen concentrations. Monthly surface samples at the river stations R1 and R2 and one monthly vertical profile (0.2, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30 meters depth and bottom for CH₄) at station L1. Additional sampling dedicated to the present study was performed during 5 surveys in March 2003, May 2003, November 2003, December 2003 and May 2004. In May and Dec. 2003, a detailed (approx. every 10 to 15km) sampling of the Sinnamary river surface water along a 70 km section from the dam to the river mouth was performed for temperature and gas concentrations. In the lake, more detailed vertical concentration profiles (every 1 or 2 meter around the oxicle) were sampled at station L1 for all cruises, at station L2 (flooded forest) in Nov. 2003 and May 2004, and at stations L3 and L4 in May and Dec. 2003. Sampling for oxidation rates measurements was performed at the river station R1 and at the lake stations L1 in Mar. 2003, Nov. 2003 and May 2004, as well as at the lake flooded forest station L2 in Nov. 2003. Only surface water was sampled in the river for oxidation rates, whereas two distinct depths (at 3m depth and at the oxicle depth ranging from 5 to 8m, depending on the season) were sampled at the lake stations.

Surface temperature and O₂ concentration in the river as well as vertical profiles in the lake (every 0.5m in the epilimnion and every 5 meters in the hypolimnion) were measured with HYDROLAB probes. For oxygen, the polarographic electrode was calibrated at 100% saturation in water-saturated air. Water for CH₄ concentrations and oxidation rates was sampled with a peristaltic pump from each sampling depth into replicate serum bottles (30 and/or 160mL). A flow through of at least three bottles volumes of bubble-free water was allowed, and bottles were immediately capped without air bubble, using a butyl rubber

stopper which were secured with aluminum crimps. The duplicate 30mL bottles dedicated to CH₄ concentrations were immediately poisoned with 0.3 mL of mercury chloride (1 mg.L⁻¹). The 160mL bottles for oxidation rates measurements were kept in the dark, brought back to the laboratory and proceeded within 3 hours.

Methane analysis

Back in the laboratory, a 15mL headspace was created in two 30mL serum bottles dedicated to CH₄ concentrations, by injecting N₂ through the stopper, maintaining the bottle bottom-up while simultaneously expelling 15mL of water through a second needle. All bottles were weighted empty, and before and after the creation of the headspace in order to determine gravimetrically the volume of gas and water. After equilibrating the methane between the water and the headspace by vigorous shaking and left to equilibrate at ambient temperature (25 ° C) for more than 1 hour, the CH₄ concentration in the headspace was measured (on duplicate for each bottle) using Gas Chromatograph with a Flame Ionization Detector (GC-FID). A commercial standard at 1000 ppmv and custom-made mixtures of nitrogen and pure methane were used for calibration. The concentrations were computed with the solubility coefficient of Yamamoto et al. (1976) as a function of temperature.

Measurements of methane oxidation rates

Methane oxidation rates were determined at variable concentrations for each sampling stations, dates and depths. 14 to 20 serum bottles of 160mL from the same sampling depth were used. A headspace of 100mL was created, composed of different mixture of air, oxygen and methane in order to cover the range of water CH₄ concentrations in the lake (0.03 to 530 μmol.L⁻¹) and in the river (0.03 to 100 μmol.L⁻¹). For CH₄ concentrations in the water phase lower than 250μmol.L⁻¹, the headspace was composed of a mixture of air and CH₄ (maximum 20%). For the highest CH₄ concentrations (around 500μmol.L⁻¹), the headspace was composed of 40% of pure CH₄, 20% of air and 40% of pure oxygen, in order to maintain enough oxygen in the water phase. That way, oxygen concentration in the water phase was always higher than 80μmol.L⁻¹, a value higher than the O₂ half-saturation constant for aerobic CH₄ oxidation (Rudd et al., 1974 ; Harrits and Hanson, 1980 ; Lidstrom and Somers, 1984). Duplicate bottles for each concentration were incubated at 25 ° C in the dark under constant agitation (100 turn.min⁻¹) in order to maintain the equilibrium between the gas and the liquid phase. Every 2 to 6 hours, 10 or 500 μL (depending on the CH₄ concentration) of the headspace were injected in the GC-FID to follow the decrease of total CH₄ concentration (headspace and water) with time during 24 to 40 hours.

Results and discussion

Oxygen and methane distributions throughout the year 2003

During the year 2003, the Petit Saut Lake was a permanently stratified lake with a thermocline located between 4.5 m-depth during the dry season (days 240-320) and 8 m-depth during the wet season (days 130-200) (figure 4.10A). Surface temperatures at station L1 varied from 29 °C to 32 °C, during the wet season and the dry season, respectively. During the wet season, solar radiations were limited by the cloud cover and the water column was mixed by more important rainfall and wind speed than during the dry season, resulting in a less stratified water column (figure 4.10A). Bottom water temperatures were constant through the year around 25-25.5 °C. Oxygen penetration followed the same seasonal pattern than the thermocline depth (figure 4.10B) and varied between 4 to 7.5 meters with surface concentration ranging from 181 to 220 $\mu\text{mol.L}^{-1}$. Due to the high water temperatures, these concentrations corresponded to 79 to 94% of saturation. Water below 8 m-depth was always anoxic during the year 2003. Yearly average CH_4 concentrations ranged from 0.88 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ in the surface waters to 197 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ below 10-m depth. Methane vertical profiles were characterized by a more or less steep concentration gradient at the oxicleine, depending on the season (figure 4.10C). In the hypolimnion CH_4 concentrations showed two maxima, one at 430 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ at the end of the little dry season (April) and one at 720 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ at the end of the dry season. Methane in the Petit Saut reservoir originates from the decomposition of the flooded organic matter at the bottom of the reservoir and thus, concentrations are closely related to the water residence time (Abril et al., 2005 (section 3.3); Galy-Lacaux et al., 1999). In the epilimnion (from the surface to 3-m depth), CH_4 concentrations varied between 0.57 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ (0.30-0.93 $\mu\text{mol.L}^{-1}$) during the wet seasons (May-July) and 1.09 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ (0.47-2.65 $\mu\text{mol.L}^{-1}$) during the dry seasons (September-December). The highest surface concentrations were observed at the beginning of the dry seasons (January and April), when partial destratification of the water column occurred during storm events (wind and rain). We have already observed such rapid (hourly) changes of surface CH_4 concentrations by a factor up to 5 during short term events (Abril et al., 2006 (Annexe A)). Finally, a methane maximum at 5-10 meters in the water column at station L1 was observed during the wet season, presumably due to the advection of a different water mass in the lake.

In the Sinnamary River, surface CH_4 concentrations decreased linearly with the distance downstream of the dam (figure 4.11B). The methane present in this river section originates from the lake reservoir : about one-third of the CH_4 present in the turbined water does not degas to the atmosphere when passing through the turbines and the aerating weir (Gosse et al., 2005 ; Abril et al., 2005 (section 3.3)). The seasonal pattern in CH_4 concentrations in the River (figure 4.11D) was very similar to the one in the lake hypolimnion (figure 4.10C), but in a range of concentration about 5 times lower. Downstream in the river, oxidation out-competes degassing to create the observed decrease in concentrations (figure 4.11B). Methane oxidation together with heterotrophic activity and probably also iron oxidation,

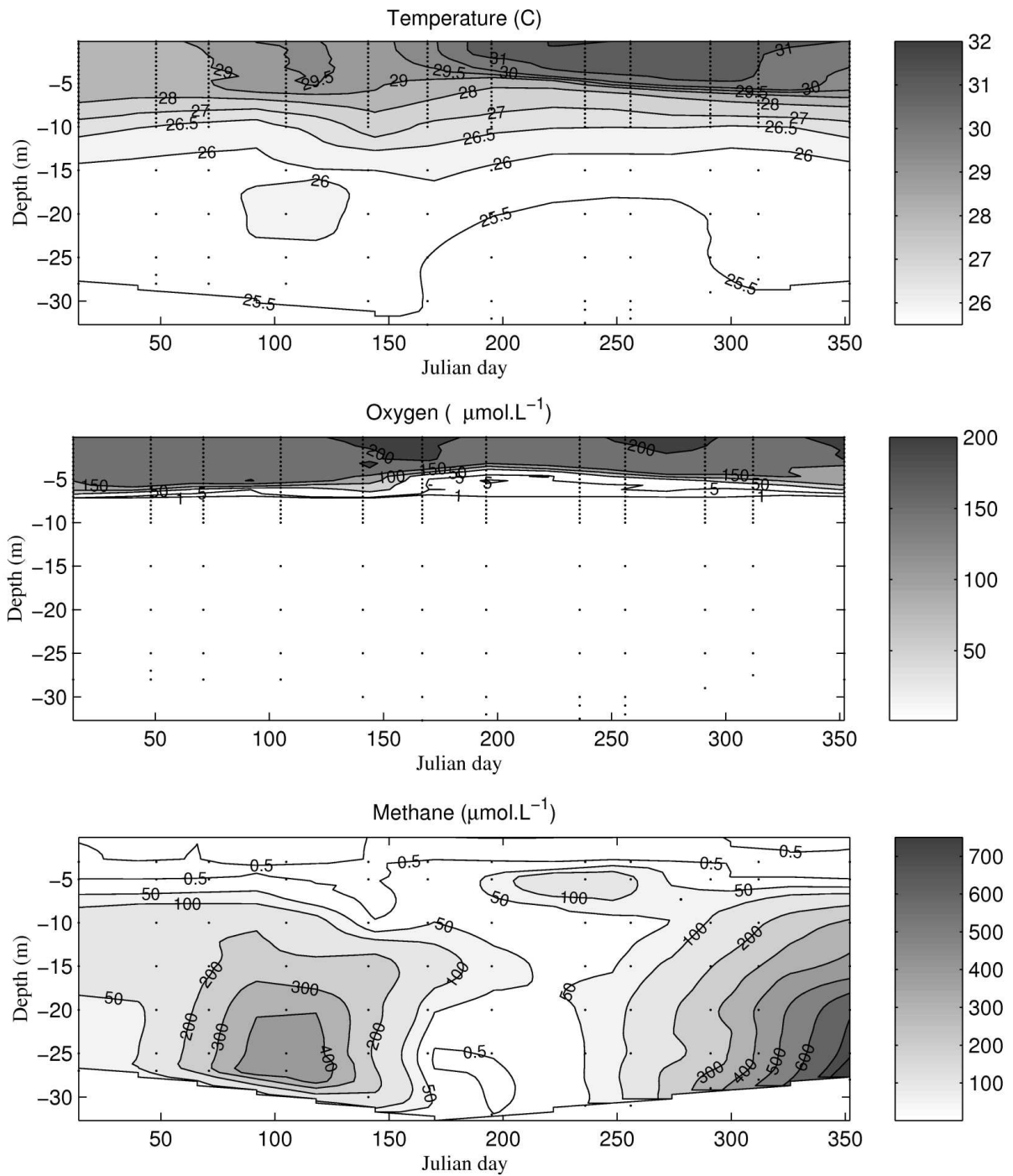


FIG. 4.10 – Vertical profiles of temperature (A), and oxygen (B) and methane (C) concentrations ($\mu\text{mol.L}^{-1}$) in the Petit-Saut Reservoir at station L1 between January and December 2003 (Julian day 0 = 1 January 2003) based on a monthly sampling frequency.

contributes to the oxygen decrease downstream to 50 km (Figure 4.11A,C). Downstream 50km, CH₄ concentrations are below 100 nmol.L⁻¹, a value within the usual range for natural rivers and estuaries (Abril and Borges, 2004).

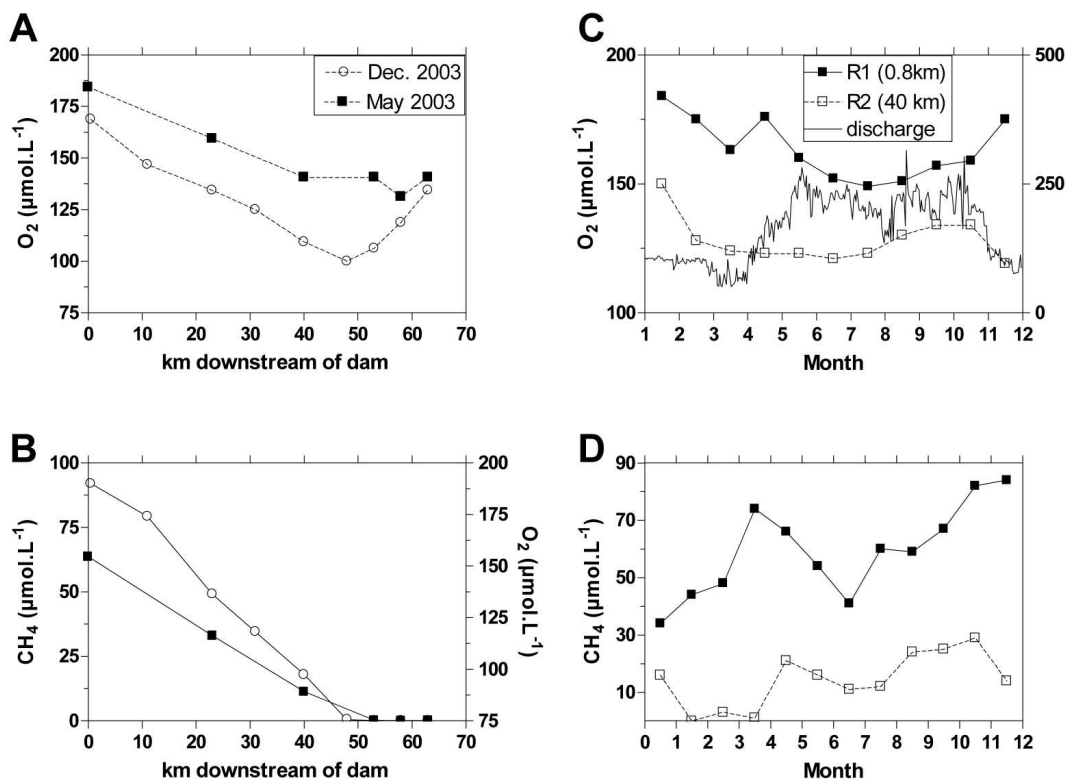


FIG. 4.11 – Longitudinal profiles of oxygen (A) and methane (B) concentrations ($\mu\text{mol.L}^{-1}$) along the Sinnamary River and estuary in May and December 2003. Seasonal changes in oxygen (C) and methane (D) at stations R1 and R² in the Sinnamary River. The thin line in (C) shows the turbined discharge.

Kinetics of CH₄ oxidation in the lake and river

Figure 4.12A shows aerobic CH₄ oxidation rates as a function of the initial CH₄ concentration in incubations of samples from the water column of the Petit Saut Lake. Aerobic CH₄ oxidation rates ranged from 0.006 to 67 $\mu\text{mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$ for CH₄ concentrations ranging from 0.06 to 530 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ (figure 4.12A and table 4.5). Potential oxidation rates were not significantly different from one site to another (open waters and flooded forest) and from the epilimnion (-3m depth) to the oxicleine. The potential methanotrophic activity did not show any seasonal trend for a given CH₄ concentration. For CH₄ concentration higher than 0.06 $\mu\text{mol.L}^{-1}$, no threshold concentration of CH₄ for oxidation was observed. The relationship between the CH₄ concentration and the CH₄ oxidation rate (significantly non-linear, p

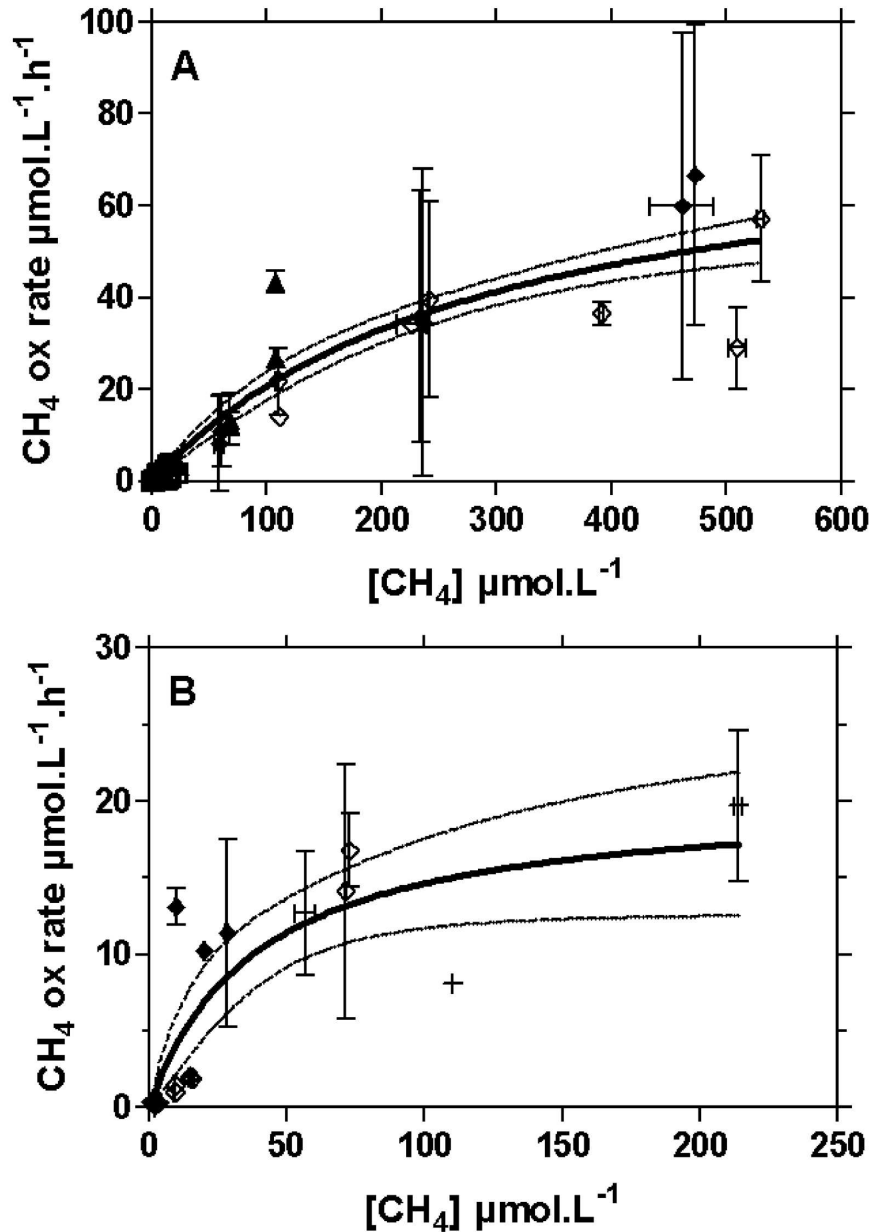


FIG. 4.12 – (A) Aerobic methane oxidation rate ($\mu\text{mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$) versus CH_4 concentration ($\mu\text{mol.L}^{-1}$) obtained in incubations of water samples from the epilimnion at -3-m depth (March 2003 : open square; November 2003 : open circle; November 2003 in the flooded forest : open triangle and May 2004 : open diamond) and the oxicline of the Petit-Saut Reservoir (March 2003 : black square; May 2003 : star; November 2003 : black circle; November 2003 in the flooded forest : black triangle and May 2004 : black diamond). The Michaelis-Menten kinetics parameters were $K_m=280.18\pm 65.49 \mu\text{mol.L}^{-1}$ and $V_{max}=80.10\pm 9.22 \mu\text{mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$ ($r^2 = 0.91$, $p < 0.0001$, $n = 73$). (B) Aerobic methane oxidation rate ($\mu\text{mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$) versus CH_4 concentration ($\mu\text{mol.L}^{-1}$) obtained by incubations of water samples from the Sinnamary River, at station R1 in May 2003 (black diamond), in November 2003 (open diamond) and in May 2004 (cross). The Michaelis-Menten kinetics parameters were $K_m=39.01\pm 18.08 \mu\text{mol.L}^{-1}$ and $V_{max}=20.36\pm 3.88 \mu\text{mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$ ($r^2 = 0.77$, $p < 0.0001$, $n = 24$)

<0.0001) was interpreted as a Michaelis-Menten kinetic ($r^2 = 0.91$, $p < 0.0001$, $n = 73$). The apparent K_m (half-saturation constant) and V_{max} (maximum oxidation rate) values, estimated by regression analysis, were $280.18 \pm 65.49 \mu\text{mol.L}^{-1}$ and $80.10 \pm 9.22 \mu\text{mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$, respectively. The resulting turnover time was obtained by K_m/V_{max} yielding a value of 3.49 h.

In the river downstream of the dam, for concentrations ranging from 0.51 to 213.68 $\mu\text{mol.L}^{-1}$, the apparent K_m and the V_{max} values, estimated by the Michaelis-Menten model ($r^2 = 0.77$, $p = p < 0.0001$, $n = 24$), were $39.01 \pm 18.08 \mu\text{mol.L}^{-1}$ and $20.36 \pm 3.88 \mu\text{mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$, respectively (figure 4.12B). The resulting turnover time was obtained by K_m/V_{max} , yielding a value of 1.92 h. In the Sinnamary River, downstream of the dam, the K_m and the V_{max} values were lower than in the oxic water column of the reservoir. The difference between the V_{max} values can be attributed to the dilution of epilimnion waters (rich in methanotrophs) with hypolimnion waters when passing through the turbines. The apparent K_m in the lake was 2 times lower than in the lake water column probably due to the difference of environmental conditions probably affecting the methanotrophic efficiency since the methanotroph originated from the same bacterial assemblage (Dumestre et al., 2001). A greater availability of nitrogen, could explain the lower K_m in the river were dissolved inorganic nitrogen (mainly ammonium) concentrations are 10 times higher than in the lake epilimnion (Richard, 1996).

Table 4.5 compares the apparent oxidation rates in the Petit Saut system with those in other environments. In the Sinnamary River, owing to the uncommon high CH_4 concentration and to the input of methanotrophic bacteria from the reservoir (Dumestre et al. 2001), CH_4 oxidation was much higher than in natural rivers. Even at the same low concentrations, oxidation rates were 50 times higher in the Sinnamary River than in the Hudson River (De Angelis and Scranton 1993). Similarly, in the Petit Saut Lake, CH_4 oxidation was generally 2 to 3 orders of magnitude higher than in natural lakes, particularly those with lower methane concentrations. Even rates at the highest concentrations in natural lakes were 1 to 2 orders of magnitude lower than in the Petit Saut lake. Such intense oxidation was only observed in boreal experimental reservoirs during the summer period (Ventikeswarran and Schiff 2005). This suggests that methanotrophic activity in aquatic systems is strongly regulated by the ambient CH_4 concentrations, which is highest in artificial reservoirs, where the decomposition of flooded terrestrial organic matter leads to a high methane production.

In addition to methane concentrations, temperature and pH at Petit Saut are optimal for the growth and activity of methanotrophs. Indeed, an increased of CH_4 oxidation rates with temperature was shown in various environments (Harrits and Hanson, 1980; Utsumi et al., 1998; Venkiteswarran and Schiff, 2005). The oxidation rates obtained in the artificial ELARP and FLUDEX Lakes were close to those determined at Petit Saut reservoir for the same CH_4 concentration (350-500 $\mu\text{mol.L}^{-1}$) and the same temperature range (22-30 °C) (Venkiteswarran and Schiff, 2005) (Table 4.5). In the Petit Saut system, water temperature was in average between 25 °C and 30 °C which correspond to the optimal

Site		CH ₄ concentrations $\mu\text{mol.L}^{-1}$	CH ₄ oxidation rates [‡] $\text{nmol.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$	Specific CH ₄ oxidation rates d^{-1}	Reference
Rivers	Randers Fjord	0.19–0.42	15.2	0.06	Abril and Iversen ¹
	Hudson River	0.05–0.94	1.0–166.8	0.005–0.67	de Angelis and Scranton ²
	Sinnamary River	0.51–213	8.10 ³ –473.10 ³	0.7–32	This study ³
Natural Lakes	Swedish Lakes	0.03–160	0.8–3.10 ³		Bastviken et al. ²
	Lake Saint George	<0.1–250	2.9–1.10 ³	0.04–3	Bédard et Knowles ²
	Lake Saint George	0.9–180	12.10 ³ –72.10 ³	0.02–0.56	Bédard et Knowles ⁴
	Lake Mendota	<1–40	n.d.–29.10 ³		Harrits et Hanson ²
	Lake Kivu	19–50	43–890		Jannash ³
	Lake Kevätön	0.005–75	n.d.–160.10 ³	0.45–3.43	Liikanen et al. ³
	Lake Tanganyika	<0.05–80	n.d.–11920		Rudd ²
	Lake 120 (ELA)	<0.1–609	n.d.–3.7.10 ³	0.9–1.25	Rudd et al. ²
	Lake 227 (ELA)		n.d.–17.10 ³		Rudd et Hamilton ²
	Lake Constance			0.33–0.71	Schmidt et Conrad ³
	Minnesota Lakes	0.02–460	n.d.–200.10 ³	0.43	Striegl and Michmerhuizen ¹
	Lake Nojiri		7.2–17.10 ³	0.1–1	Utsumi et al. ¹
	Lake Kasumigaura	0.08–0.41	7.2–1.1.10 ³	0.0001–0.05	Utsumi et al. ¹
Reservoirs	ELARP pond	500	18.10 ⁴ –120.10 ⁴	0.36–2.4	Ventikeswarran and Schiff ⁵
	FLUDEX Res.	350–500	26.10 ⁴ –36.10 ⁴	0.58–1.03	Ventikeswarran and Schiff ⁵
	Petit-Saut Res.	100	41.10 ⁴	4.13	Dumestre et al. ³
	Petit-Saut Res.	0.06–530	134–160.10 ⁴	0.9–14	This Study ³

TAB. 4.5 – Aerobic methane oxidation rates in the water column of freshwater environments

[‡]Techniques used for this studies :

¹CH₄ decrease at ambient concentration

²¹⁴CH₄ techniques

³CH₄ decrease after addition

⁴¹⁴CH₄ techniques after ¹⁴CH₄ and CH₄ addition

⁵¹³CH₄ techniques

range of temperature for CH₄ oxidation determined for temperate environments (Harrits and Hanson, 1980, Whitenbury et al., 1970). The pH is another controlling factor of the methanotrophic activity, with an optimum pH values around 6-7 (Hanson and Hanson, 1996, Whitenbury et al., 1970), very close to the pH of the epilimnion (mean pH = 5.82). In addition, Dedysh et al. (1998) recently showed that the optimum condition for the growth of methanotrophic bacteria from acidic peat bogs (pH = 3-6) was in medium of very low ionic strength as the case in Petit Saut. The coexistence of such optimum conditions (CH₄ concentrations, temperature and pH) explain the very high CH₄ oxidation rates and K_m observed at the Petit-Saut Reservoir.

Quantification of in situ methane oxidation rates

The kinetics parameters obtained here can be combined to the in situ CH_4 concentration profiles in order to integrate aerobic methane oxidation in the oxic water column, from the water surface to the limit of penetration of oxygen. However, potential rates from the Michaelis-Menten equations must be corrected for two limiting factors, the oxygen availability and the light inhibition. Indeed, ambient O_2 concentration is a second key factor for aerobic CH_4 oxidation. Its influence on the kinetics of CH_4 oxidation is quantified by the K_m of O_2 ($K_m(\text{O}_2)$) for CH_4 oxidation, which varies from 0.14 to 58 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ (Gebert et al., 2003 ; Green and Dalton, 1986 ; Jorgensen et al., 1985 ; Lidstrom and Somers, 1984). In order to take into account for the limitation by oxygen close to the oxicle, we computed an oxygen limitation based on our measured oxygen profiles and on two different apparent half-saturation constants of O_2 for methane oxidation ($K_m(\text{O}_2)$) from the literature : 20.3 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ observed in sediments at Lake Washington (Lidstrom and Somers, 1984) and 58 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ observed in landfill incubations (Gebert et al., 2003). Using these two extreme values allowed testing the sensitivity of integrated oxidation rates to this parameter. Finally, Dumestre et al. (1999) have shown that methanotrophic activity at Petit Saut was inhibited by light, by more than 80% in the first two meters of the water column. Below 2-m depth, the inhibition by light decreased to zero at 6-m depth. Based on the stability of secchi transparency depth since impoundment (1.2-1.8m), and based on the fact that light attenuation occurs at depths where methane concentrations and oxidation is low, we made the assumption that the light attenuation was constant and used the profile of light inhibition by Dumestre et al. (1999).

Oxygen concentrations, measured every 0.5 m, and CH_4 concentrations, measured every 2 to 5 m, were linearly interpolated at the same depths for calculations purpose. The range of CH_4 and O_2 concentrations used to calculate the CH_4 oxidation rates in the oxygenated epilimnion were 0.3-158 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ and 4.1-220 $\mu\text{mol.L}^{-1}$, respectively. The computed CH_4 oxidation rates varied between 0.01 and 8.53 $\mu\text{mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$ (figure 4.13). Aerobic methane oxidation rates were maximum at the bottom of the epilimnion (0.03-8.53 $\mu\text{mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$) and minimum above 3-meter depth (0.01-0.37 $\mu\text{mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$). The layer in which aerobic CH_4 oxidation reach its maximum was located between -5 and -7-m depth. Methane oxidation rates were highest during the transition periods between the two phases of the hydrological cycle. At the beginning of the little wet season (Dec., Jan. and Feb.), rainfall and winds destratified the CH_4 -rich water column and oxygenated it deeper. The O_2 concentration gradient became less steep than during the dry season allowing oxic/suboxic waters to meet CH_4 -rich waters diffusing upward. The lowest methane oxidation rates of the hydrological cycle were at the end of the wet season (May-July) when the water column was CH_4 -depleted (figure 4.13). Methane oxidation rates varied between 0.01 and 8.53 $\mu\text{mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$, when computed with a $K_m(\text{O}_2)$ of 20 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ and, between 0.01 and 7.19 $\mu\text{mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$, when computed with a $K_m(\text{O}_2)$ of 58 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ (figure 4.13). The methane oxidation rates were mainly sensitive to the $K_m(\text{O}_2)$ at the oxicle due to O_2 concentra-

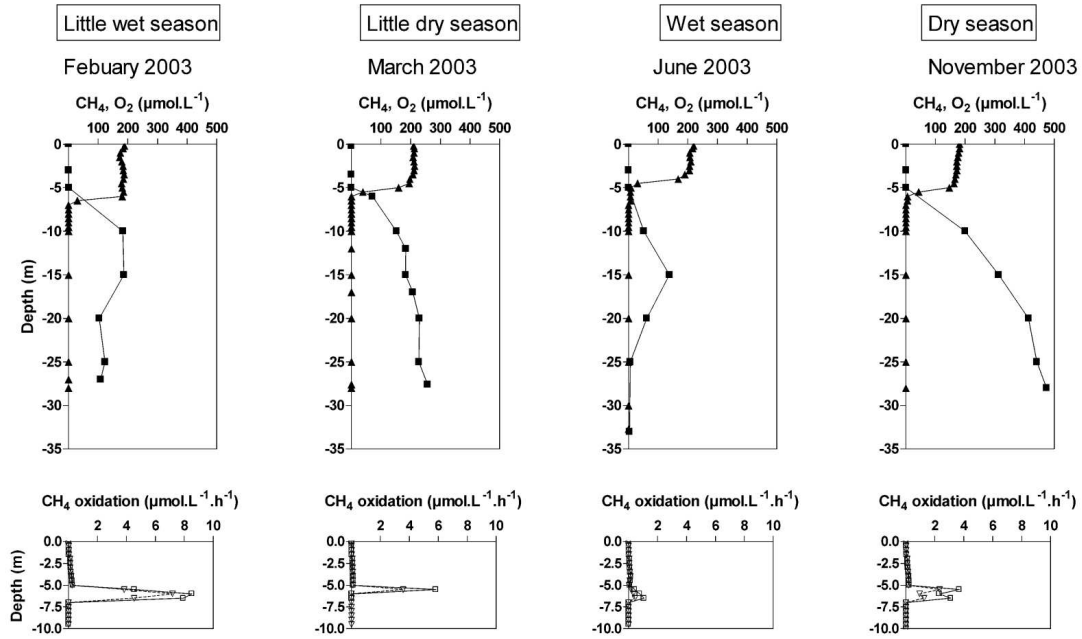


FIG. 4.13 – Depth profiles of CH_4 (black square) and O_2 (black triangle) concentrations ($\mu\text{mol.L}^{-1}$), and aerobic CH_4 oxidation rates ($\mu\text{mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$) at the Petit-Saut Lake. CH_4 oxidation rates were computed using the Michaëlis-Menten parameters ($V_{max}=280.18\pm65.49 \mu\text{mol.L}^{-1}$ and, $K_m=80.10\pm9.22 \mu\text{mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$, figure 4.12) and a half-saturation constant of O_2 for CH_4 oxidation ($K_m(\text{O}_2)$) of $20\mu\text{mol.L}^{-1}$ (open square) and $K_m(\text{O}_2)=58 \mu\text{mol.L}^{-1}$ (open triangle)

tions close to the O_2 half-saturation constants for CH_4 oxidation. The difference between the two different $K_m(\text{O}_2)$ generate differences of 15% above -3 m depth to 61% at the oxic/anoxic interface, where the methanotrophic activity is maximum for the computed methane oxidation rates. Integrated over the oxygenated epilimnion, the mean CH_4 oxidation rates was $78 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ ($25\text{-}202 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$) and $117 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ ($23\text{-}270 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$) for a $K_m(\text{O}_2)$ of 58 and $20 \mu\text{mol.L}^{-1}$, respectively (table 4.6). These estimates of CH_4 oxidation rates by lake surface area are in the upper range of reported values for lakes ($0.02\text{-}70 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$; Bastviken et al., 2003; Jannash, 1975; Joye et al., 1999; Liikanen et al., 2002; Rudd and Hamilton, 1978; Striegl and Michmerhuizen, 1998; Utsumi et al., 1998a,b). The use of these two different $K_m(\text{O}_2)$ generates a difference between the calculated depth integrated oxidation rates ranging from 20 to 50% with a maximum during situation of partial destratification of the water column resulting in weak O_2 concentration gradient (June-August), which corresponds to highest CH_4 oxidation rates.

Season	Site	Date	Turbulent vertical	$\Delta C_{CH_4}/\delta z$	Turbulent	CH ₄ oxidation ²		Atmospheric	CH ₄
			coefficient, K _z ¹		vertical flux	K _m (O ₂)=58μM	K _m (O ₂)=20μM	flux ³	oxidation ⁴
			m ² .s ⁻¹	mmol.m ⁻³ .m ⁻¹	mmol.m ⁻² .d ⁻¹	mmol.m ⁻² .d ⁻¹	mmol.m ⁻² .d ⁻¹	mmol.m ⁻² .d ⁻¹	%
Little wet	Roche Génipa	Feb.	8.25.10 ⁻⁵	36	260	202	270	0.88	100
Little dry	Roche Génipa	March	4.99.10 ⁻⁶	71	31	51	80	0.52	98
Wet	Roche Génipa	Apr.	5.94.10 ⁻⁵	36	186	136	207	4.50	97
		May	2.96.10 ⁻⁶	80	21	25	30	2.41	88
		May	2.27.10 ⁻⁶	290	57	17	23	0.38	99
		May	9.34.10 ⁻⁶	63	85	62	150	0.32	99
	Saut Aïmara	May	1.42.10 ⁻⁵	28	34	55	67	2.75	92
	Saut Vata	May	6.15.10 ⁻⁵	24	119	110	134	0.74	99
	Roche Génipa	June	1.99.10 ⁻⁵	17	30	18	36	0.39	99
Dry	Roche Génipa	Oct.	1.39.10 ⁻⁵	35	42	70	120	0.58	98
		Nov.	3.27.10 ⁻⁵	20	57	67	124	0.54	99
	Saut Vata	Dec.	1.92.10 ⁻⁵	86	143	152	195	0.24	100

TAB. 4.6 – Comparison of the CH₄ turbulent vertical flux with the CH₄ oxidation rates and the CH₄ flux to the atmosphere at different stations of the Petit-Saut Lake and at different seasons

¹Calculated from the temperature profiles and the K_z formulation from Imboden and Wüest (1995) previously used at the Petit-Saut Reservoir by Peretyazhko et al. (2005).

²Calculated using the CH₄ and the O₂ concentration profiles, the Michaëlis-Menten kinetic parameters (figure 4.12) and two different K_m(O₂) for CH₄ aerobic oxidation.

³Calculated from the surface concentration and the gas exchange coefficient determined at the Petit-Saut Reservoir (Guérin et al., Section 4.4).

⁴Calculated from turbulent vertical flux and ³

CH₄ fluxes through the oxicleine were computed from data from figure 4.10 (CH₄ concentrations and temperature) and from turbulent diffusion coefficients computed as in Peretyazhko et al. (2005) using the formulation of Imboden and Wüest (1995) and the temperature depth profiles. With vertical turbulent diffusive coefficients ranging from $3.97 \cdot 10^{-7}$ to $8.25 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, the CH₄ fluxes upward were found to be in the range of 21-260 $\text{mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$, very consistent with the integrated oxidation rates (23-270 $\text{mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$) (table 4.6). The CH₄ flux from the lake hypolimnion support the very high methanotrophic activity obtained at the Petit-Saut Lake. The diffusive CH₄ fluxes were estimated by using the relationships of gas transfer velocity versus wind speed and rainfall determined at the Petit-Saut Reservoir (Guérin et al., Accepted (section 4.4)), the mean wind speed and the rainfall rates and the surface CH₄ concentrations measured monthly. The computed diffusive fluxes were found to be in the range of 0.3 to 4.5 $\text{mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ (Abril et al., 2005 (section 3.3)). The CH₄ diffusive fluxes to the atmosphere were 1 to 3 orders of magnitude lower than the turbulent diffusive fluxes from the lake hypolimnion and than the integrated oxidation rates. At the Petit Saut Lake, more than 90% of the CH₄ diffusing upward was oxidized at the oxicleine and in the oxic epilimnion (table 4.6). This estimate is in the upper range of CH₄ oxidation rates in lakes (50 to nearly 100%, Bastviken et al., 2002; Fallon, 1980; Liikanen et al., 2002; Rudd and Hamilton, 1978; Utsumi et al., 1998a,b).

	Yearly average $\text{mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$	Minimum $\text{mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$	Maximum $\text{mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$
Observed CH ₄ decrease ¹	156	63 (Jan)	236 (Nov)
CH ₄ loss by oxidation ²	50	38 (Jul)	66 (Dec)
CH ₄ atmospheric flux ³	97	40 (Feb)	166 (Nov)
Total CH ₄ loss ⁴	147	82 (Feb)	225 (Nov)
% of CH ₄ oxidized ⁵	37	26 (Nov)	51 (Feb)

TAB. 4.7 – Methane mass balance in the Sinnamary River downstream of the dam, between stations R1 and R2, based on monthly measurements throughout the year 2003

¹Calculated using the difference of CH₄ concentrations between the beginning and the end of the transect (taking into account the dilution by the tributaries) multiplied by the total river discharge and divided by the surface area of the river portion

²Calculated using the Michaëlis-Menten parameters (figure 4.12) applied to the mean CH₄ concentrations in the river portion transect (taking into account the dilution by the tributaries), the O₂ concentrations and a mean $K_m(\text{O}_2) = 36.5 \mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ for CH₄ oxidation and the mean depth of the river portion (4 m)

³ Calculated using the gas exchange coefficient determined on the site (Guérin et al., section 4.4) and the mean CH₄ concentrations in the river portion transect (taking into account the dilution by the tributaries).

⁴ Sum of ² and ³.

⁵Calculated from ² and ⁴

In the river section 40km downstream of the dam, the loss of CH₄ due to both oxidation

and atmospheric flux was calculated from the observed CH₄ concentration decrease in the water, taking into account for the dilution by the small tributaries between stations R1 and R2 (figure 3D). On average for the year 2003, the total CH₄ loss was 156 mmol.m⁻².d⁻¹ with a minimum during the little wet season (January) and a maximum during the dry season (November) (table 4.7). In parallel, we computed CH₄ oxidation using the kinetics parameters determined in figure 4.12B applied to the CH₄ concentrations average of stations R1 and R2. We assumed that the methanotrophic activity was not inhibited by light due to the high turbidity in the river downstream of the dam and steep light attenuation (Vaquer et al. 1997). Because the oxygen concentration is higher in the Sinnamary River, we used an average K_m(O₂) of 30 μmol.L⁻¹. The average methane oxidation for the year 2003 was 50 mmol.m⁻².d⁻¹. Finally, using the same CH₄ concentration average of station R1 and R2 and the gas transfer velocity from Guérin et al. (Accepted) (section 4.4), we computed a CH₄ flux to the atmosphere around 100 mmol.m⁻².d⁻¹ on average for the year 2003. The observed CH₄ decrease and the sum of the calculated CH₄ oxidation and atmospheric flux in this river section were very consistent (Table 4.7). Oxidation was maximal at the end of the dry season (November) when CH₄ concentrations were maximum. Throughout the year, about 38% of the CH₄ of the river downstream the dam was oxidized (table 4.7). Methane oxidation was less efficient in the Sinnamary river than in the Petit Saut lake due, first, to a well mixed water column, second, to a V_{max} for oxidation two times weaker and, third, to a gas transfer velocity four times higher (Guérin et al. Accepted (section 4.4)).

Significance of methane oxidation in the methane and carbon Budgets of the Petit Saut system

Methane oxidation occurred mainly in a thin layer of 1 or 2-m thickness at a depth comprised between 5 and 7 m (figure 4.13). The surface of the lake at this depth is about 150 km², which represent half of the total lake surface. The other part of the lake is mainly composed of oxygenated waters and CH₄ oxidation may occur mainly at the sediment-water interface. This part of the lake will be neglected in the following estimation, which concerns only pelagic oxidation. For the former part of the lake, the mean integrated oxidation rate was 98 mmol.m⁻².d⁻¹. At the lake, the methanotrophic activity represents 64 060 tC.y⁻¹ (table 4.8). In the Sinnamary River section from the dam to 40km downstream, CH₄ oxidation consumes 860 tC.y⁻¹ with a mean CH₄ oxidation rate of 50 mmol.m⁻².d⁻¹. In the whole Petit Saut system, 65 000 tC.y⁻¹ of CH₄ are thus oxidized. Total CH₄ emissions to the atmosphere and export to the estuary by the whole Petit Saut system for the year 2003 were only 10 000 tC.y⁻¹ (table 4.8). The total flux of CH₄ diffusing to the water column of the Petit-Saut Lake (the sum of CH₄ export and oxidation) was 74 060 tC.y⁻¹, among which 88% was oxidized (table 4.8). Considering a methanotrophic growth efficiency of 50% (Bastviken et al., 2003), the methanotrophic activity was responsible for the emission of 32 500 tC-CO₂.y⁻¹ which corresponds to 30% of the total CO₂ emissions estimated to

be about 122 000 tC-CO₂.y⁻¹ for the year 2003 (Abril et al., 2005 (section 3.3)).

CH ₄ pathways	tC-CH ₄ .y ⁻¹
Diffusive flux at the lake surface ¹	1390
Bubbling flux ¹	440
Degasing at the weir ¹	5180
Atmospheric flux from the tidal river ¹	1670
Export to the estuary	460
CH ₄ oxidized in the epilimnion ²	64060
CH ₄ oxidized downstream of the dam ³	860
Total	74060
CH ₄ oxidized (%)	88%

TAB. 4.8 – Methane mass balance the Petit-Saut system

¹from Abril et al., 2005a (Section 3.3)

²Calculated using a mean CH₄ oxidation rate of 97.5 mmol.m⁻².d⁻¹ and a mean surface area of 150km²

³Calculated using a mean CH₄ oxidation rate of 60 mmol.m⁻².d⁻¹ and a mean surface area of 4km²

Conclusions

At the Petit-Saut Reservoir, kinetics parameters of CH₄ oxidation were very high with oxidation rates reaching 50μmol.L⁻¹.h⁻¹ for CH₄ concentrations higher than 100μmol.L⁻¹. Such high oxidation rates seem to be common in artificial lake with high methane concentration, under both boreal and tropical climates. Incubations covering the wide range of CH₄ concentrations in the system together with vertical profiles that adequately cover the spatial and temporal variabilities allowed us to integrate this biogeochemical process to the whole lake. Nearly 90% of the CH₄ produced in the reservoir is oxidized and the CO₂ produced by methane oxidation contributes to about 30% of CO₂ flux from the lake to the atmosphere.

4.4 Gas transfer velocities of CO₂ and CH₄ at a tropical reservoir and its river downstream²

RÉSUMÉ :

Nous avons mesuré simultanément les concentrations de surface en CH₄ et CO₂ et les flux diffusif à l'interface air-eau par la technique des chambres flottantes (FC) sur le lac de Petit-Saut et la rivière tidale en aval du barrage au cours de deux campagnes en saison humide (mai 2003) et en saison sèche (décembre 2003). Nous avons également mesuré les flux de CO₂ à la surface du lac par méthode micrométéorologique (eddy-correlation, EC) en Décembre 2003.

La comparaison des deux méthodes FC et EC montre que les anomalies observées sont attribuables aux différences de temps de mesures qui génèrent des vitesses de vent moyens différentes. Quand le coefficient d'échange, k_{600} , est comparé pour un même vent (U_{10}), les deux méthodes donnent des résultats similaires.

À la surface du lac et en excluant tous les évènements de pluie, nous avons obtenu une relation exponentielle entre le k_{600} et U_{10} avec une ordonnée à l'origine de 1.66 cm h⁻¹, probablement due aux mouvements de convection thermique du fait des températures élevées. Le coefficient d'échange est également positivement corrélé à la pluviométrie; il atteint 26.5 cm.h⁻¹ pour une pluviométrie de 36 mm.h⁻¹. Au cours d'un cycle de 24h en saison sèche, la pluie était responsable de 25% de la valeur du k_{600} .

Sur la rivière à l'aval du barrage, les valeurs de k_{600} sont 3 à 4 fois plus élevées qu'à la surface du lac. La relation entre le k_{600} et U_{10} est linéaire.

²Ce chapitre fait l'objet d'une publication : Frédéric Guérin, Gwenaël Abril, Dominique Serça, Claire Delon, Sandrine Richard, Robert Delmas, Alain Tremblay and Louis Varfalvy. In Press for publication to Journal of Marine Systems

ABSTRACT :

We have measured simultaneously the methane (CH_4) and carbon dioxide (CO_2) surface concentrations and water-air fluxes by floating chambers (FC) in the Petit-Saut Reservoir (French Guiana) and its tidal river (Sinnamary River) downstream of the dam, during two field experiments in wet (May 2003) and dry season (December 2003). The eddy covariance (EC) technique was also used for CO_2 fluxes on the lake. The comparison of fluxes obtained by FC and EC showed little discrepancies mainly due to differences in measurements durations which resulted in different average wind speeds. When comparing the gas transfer velocity (k_{600}) for a given wind speed, both methods gave similar results. On the lake and excluding rainy events, we obtained an exponential relationship between k_{600} and U_{10} , with a significant intercept at 1.7 cm h^{-1} , probably due to thermal effects. Gas transfer velocity was also positively related to rainfall rates reaching 26.5 cm h^{-1} for a rainfall rate of 36 mm h^{-1} . During a 24-h experiment in dry season, rainfall accounted for as much as 25% of the k_{600} . In the river downstream of the dam, k_{600} values were 3 to 4 times higher than on the lake, and followed a linear relationship with U_{10} .

Introduction

In the context of global warming, the quantification of greenhouse gases emissions from the Earth surface is recognized as a priority. Recently, artificial reservoirs, particularly in the tropics, have been identified as significant CO₂ and CH₄ contributors to the atmosphere (Galy-Lacaux et al. 1999; Saint Louis et al. 2000; Abril et al. 2005a). Owing to the microbial decomposition of soil and flooded biomass composed of primary tropical forest, tropical reservoirs emit large amounts of CO₂ and CH₄ to the atmosphere (Galy-Lacaux et al. 1999; Abril et al. 2005a). A large fraction of the gaseous emissions occurs as diffusive fluxes from the surface of the artificial lakes or from the rivers downstream of the dam (Abril et al. 2005a).

Diffusive CO₂ and CH₄ fluxes depend on the concentration gradient between the surface water and the atmosphere, which is mainly controlled by the gas concentration in the surface water, and by the gas transfer velocity, k . The diffusive CO₂ and CH₄ fluxes can either be measured directly or calculated from the surface water and air concentrations if k is known. Direct CO₂ and CH₄ fluxes measurements include three different techniques : the floating chambers (Frankignoulle et al. 1996a), the eddy correlation (Mc Gillis et al. 2001) and the gradient flux techniques (Zappa et al., 2003). Indirect methods consist in measuring the gas concentration air-water gradient and determining k using deliberate tracers such as SF₆ (Wanninkhof et al. 1985) or SF₆/³He (Clark et al. 1994). In addition, measurements must be performed at a frequency that adequately reflects the temporal variations in the gas concentrations in surface waters and fluxes at inter-annual, seasonal and daily time scales. Recently, equilibrator techniques have been developed in order to measure continuously CO₂ and CH₄ concentrations in systems with rapid temporal variations like estuaries (Frankignoulle et al. 2001) and stratified tropical lakes (Abril et al. 2006). This allows continuous monitoring of gas concentrations variations in surface waters. When combined to an adequate parameterization of k , this would allow the calculation of accurate gas emission budgets.

In the present paper, we investigate the dependence of k on various meteorological parameters (wind speed, rainfall, and temperature) in an amazonian tropical reservoir and its river downstream. We compare gas transfer velocities obtained by floating chamber and eddy covariance measurements of CO₂ and CH₄ fluxes performed at the same time on the same system. We establish experimental relationships of the gas transfer velocity against wind speed and rainfall and compared them with other studied lakes and rivers.

Material and Methods

Study site

The Petit-Saut dam was constructed on the Sinnamary River in the tropical forest of French Guiana 100 km upstream its mouth to the Atlantic Ocean. Relevant physical characteristics of the system are shown in Table 4.9. The reservoir started to be filled in

		Mean	Range
Meteorology	Wind speed (m.s ⁻¹) ^a	1.02	0–11.50
	Air Relative Humidity ^b	86.76	38–107
	Annual Precipitation (mm) ^c	2965	2156–4538
	Air Temperature (° C) ^b	25.65	19.00–36.00
Lake	Surface (km ²)	300	260–365
	Volume (10 ⁹ m ³)	2.9	2.3–3.5
	Water discharge (m ³ .s ⁻¹) ^d	235	3–2431
	Turbined Water Discharge (m ³ .s ⁻¹)	225	35–1957
	Depth (m)	10	0–35
	Surface Water Temperature (° C) ^e	30.42	27.50–33.70
	Thermocline Depth	7.50	7–8
Downstream River and Estuary	Surface (km ²) <40km	5	n.a.
	Surface (km ²) >40km	17	n.a.
	Tidal Range (m)	0.5	n.a.
	Depth (m)	4	3–5
	Water Temperature (° C) ^f	26.8	24.8–28.4

TAB. 4.9 – Characteristics of the Petit-Saut Reservoir

^a Monthly average from August 2003 to June 2005

^b Monthly average from December 2002 to June 2005

^c Annual average from January 1991 to June 2005

^d Daily average of the water discharge entering the reservoir from June 1994 to June 2005

^e Monthly to bi-monthly average of measurements made at Roche Génipa (reference station since impoundment) from July 1995 to June 2005

^f Daily average at 40 km downstream the dam from July 1995 to June 2005

January 1994 and covers 80 km of the Sinnamary River course. At its maximal level of 35 m (first reached in July 1995), 365 km² of un-cleared tropical forest are flooded. Owing to the differences between high and low water levels, the average surface of the reservoir is 300 km² (Table 4.9). Average residence time of waters is 5-6 months. The reservoir water body remains stratified throughout the year with a permanent thermocline around 6-8 m depth. Downstream of the dam, the Sinnamary River has an average depth of 4 meters and is influenced by the tide with average amplitude of 0.5 m (Table 4.9).

Field Experiments

Two field experiments were carried out in the reservoir in May and December 2003 during the wet and dry seasons. Intensive measurements of diffusive CO₂ (n = 211) and CH₄ (n = 89) fluxes were performed with floating chambers from a small boat at different sites on the reservoir, including open waters and flooded forest, and on the Sinnamary River and Estuary downstream of the dam. At each station, wind speed and air temperature were measured at 1-m height, and surface water was sampled at 10 cm below the water surface

for the determination of CO₂ and CH₄ concentrations. Surface water temperature was determined at the same depth than gas concentrations. In Dec. 2003, CO₂ fluxes were also measured by the Eddy Covariance technique (n = 35) a few hundred meters upstream of the dam, during a 24-hour cycle. Chamber fluxes were measured at regular intervals on the distance of 20m from the eddy covariance mast, for validation and intercomparison. During this 24h-survey, gas concentrations in surface waters were monitored with an equilibrator.

Floating chambers deployment

Fluxes were measured with three different plastic floating chambers (FC) that were deployed simultaneously from a small boat that was left drifting during measurement to avoid creation of artificial turbulence. An exception was the 24-h cycle near the eddy covariance mast when chambers were deployed from an anchored boat. The FCs used in this study had walls extending 2-5 cm into the water column. Two small chambers (volume 20L, surface 0.2m², square design), connected to gas analyzers for CO₂ and CH₄ were deployed during 5 to 10 minutes, on 3 to 5 replicates. CO₂ was detected with a Non dispersive Infra Red analyzer (CIRAS-2SC, PP System), and CH₄ with a Fourier Transformation Infra Red analyzer (Gasmeter DX4010, Temet Instruments). The gas analyzers were calibrated with certified CO₂ and CH₄ gas standards at the beginning of each campaign (390 and 409 ppm for CO₂ and 90 ppm for CH₄, Gaz Spéciaux MEGS). In addition, the zero was checked automatically for the CIRAS-2SC and manually, everyday, with nitrogen for the Gasmeter DX4010. In order to avoid condensation problem into the sampling tube and/or inside the IRGA, the ambient air was passed through a water trap of sodium perchlorate. Fluxes were calculated from the slope of the partial pressure of the gas versus time, taking into account the air temperature. 80% of the CH₄ fluxes and 95% of the CO₂ fluxes were accepted ($r^2 > 0.90$) for k_{600} computations. The third chamber (FC-GC) was larger (volume 30L, surface 0.20 m²), with a circular design and equipped with a rubber stopper that allowed gas sampling with a syringe and needle. This chamber was deployed for 30 minutes on the Sinnamary River and 60 minutes on the reservoir, where fluxes are lower. Four 50-mL gas samples were taken at regular intervals (every 10 or 20 minutes) from the chamber after mixing the chamber volume by pumping with the syringe. The syringe was immediately connected to a N₂-preflushed 10-mL vial, leading to a dilution factor of 5/6. The CH₄ contents of the gas samples were then analyzed by means of a gas chromatograph (GC, Hewlett Packard HP 5890A) equipped with a flame ionization detector (FID). Fluxes were calculated from the linear regression of gas content versus time and 88% of the measurements were accepted ($r^2 > 0.90$).

Eddy Covariance Technique

The eddy covariance (EC) method is considered as the reference method for vertical flux scalar measurement (Mc Gillis et al. 2001; Beverland et al. 1996). This method is based on the direct high frequency measurement of the two components of the vertical flux

of a scalar : the vertical wind speed w and the scalar itself, CO₂ or c here. Flux comes as the integral of the product of the vertical wind speed fluctuation w' and of the scalar c' :

$$F_c = \overline{w'c'} = \frac{1}{T} \int_0^T w'(t)c' dt = \frac{1}{T} f(t) \quad (4.1)$$

with

$$f(t) = \int_0^T w'(t)c' dt \quad (4.2)$$

Although this method presents a number of advantages, the processing of raw data shows that data control is necessary to guarantee their quality for further use (Foken and Wichura 1996 ; Affre et al. 2000). Such a control is relatively simple since all the turbulence functions involved are available and can be verified at all post-treatment steps (Mann and Lenschow 1994).

Turbulence stationarity is one of the fundamental hypotheses that should be fulfilled when determining turbulent fluxes. The presence of low frequencies, which usually are not of local turbulent origin, but can be induced by the constraint of large-cell circulations or meso-scale events in the Atmospheric Boundary Layer (ABL), implies longer scale processes in the turbulent fluctuations. They can yield significant disturbances in flux evaluation. For this reason, and as defined in Affre et al. (2000), the contribution to $w'c'$ covariance is studied along the sample. The evolution of the integral function $f(t)$ defined in (4.1) is an indication of the quality of the integral flux which is given by $(f(T) - f(0))/T$. There is a second way to calculate the flux which is based on a statistical approach. In that case, the flux is no more calculated on the integral slope, but on the statistical slope deduced from the least mean squares.

The criterion presented here defines the sample homogeneity. This is done by calculating the mean slope of the least mean square regression line. This slope corresponds to a statistical evaluation of the covariance σ_{wcstat}^2 . It takes into account all the function evolution and not only the extreme points as for the "classical" variance calculation. The homogeneity is quantified by evaluating the standard deviation σ_{wcreg} between $f(t)$ and the regression line. The CRS expressed in percentage (4.1) , is then defined as the ratio of the standard deviation σ_{wcreg} , to the $w'c'$ covariance.

$$CRS = 100 \frac{2\sigma_{wcreg}}{[f(t_2) - f(t_1)]} = 100 \frac{2\sigma_{wcreg}}{T\sigma_{wcstat}^2} \quad (4.3)$$

It represents the error in the variance evaluation, and the higher the CRS is, the less homogeneous the sample is, and on the opposite, CRS tends to zero (small difference between the integral function $f(t)$ and the linear regression) for a linear $f(t)$ function and a homogeneous sample. Based on the statistical distribution, a cut-off limit was applied for fluxes with CRS higher that 20%. Once the quality control was made with the CRS, time lags related to the time response of the scalar analyzer (and to the transfer through the tubing) was to be taken into account. In this case, the time lag is easily estimated through

the calculation of the cross-correlation between w and c , as the time lag for which the cross-correlation shows a maximum. The flux is then calculated from the lagged functions. We found here a maximum correlation for a time lag of 9/5 s, consistent with the tubing length (4m, 0.4×10^{-2} m inner diameter) and pump flow rate (10 L min^{-1}). Sampling tube effects were accounted by as proposed by Leuning and Judd (1996) and McGillis et al. (2001). We calculated a dimensionless cutoff limit proposed in the latter of these studies. This limit depends on the tubing length and inner diameter, the wind speed, the measurement height, the Reynolds number and the kinematic viscosity. We found that our system was capturing most of the turbulent flux as long as the wind speed was below about 8 m s^{-1} . CO_2 fluxes were measured with the EC technique during the dry season, for a 24h-period from December, 10 at 4 :00 p.m. to December, 11 at 4 :00 p.m. Experimental set up included a Gill R1 3D sonic anemometer, a Licor 6262 IR Gas analyser, calibrated, at the beginning of the experiment with certified gas standard (Air Liquide, 500 ppm), and a lab-made datalogger. 5 Hz logging of horizontal wind components (U, V), vertical wind component (W), temperature (T), CO_2 and H_2O data was performed on a 30min basis, given, after quality control (CRS >20%), a total of 35 (over 48) fluxes for subsequent flux calculation. The Sonic anemometer and the tubing were installed 2.1m above the reservoir water level at the tip of a small flat island located 400 m south-east of the dam. Fetch ranged from 400 to 1500 m in all directions, excepted of wind coming from south. A wind sector analysis showed that no samples were collected in this latter direction.

Gas Concentration Gradients

At each station, CO_2 surface concentration was measured by a headspace technique in 30-mL vials (headspace volume 15 ml) followed by GC-TCD analysis. As described by Hope et al. (1995), this method is the most appropriate for acid, low ionic strength, organic rich waters as in Petit-Saut. Concentrations were computed with the solubility coefficient of Weiss (1974). CH_4 surface concentration was also measured by the headspace technique followed by GC-FID analysis and surface concentrations were computed with the solubility coefficient of Yamamoto et al. (1976). During the 24-hour survey, the surface concentrations were measured in air equilibrated with subsurface water pumped from a depth of 20 cm using an equilibrator connected to a photo-acoustic gas analyzer (Abril et al 2006). Atmospheric concentrations were obtained by GC-FID (CH_4 with FC-GC) and by the gas analyzers connected to the FCs at initial time of each flux measurements.

Meteorological Variables

Wind speed and air temperature were measured with a portable anemometer (Kestrel 4000, accuracy : 3%) at 1-m height for all stations on the lake and the river. Wind speed at 10-m height (U_{10}) was recalculated using the Amorcho and DeVries (1980) formulation :

$$U_z = U_{10} \left[1 - C_{10}^{1/2} \kappa^{-1} \ln \frac{10}{z} \right] \quad (4.4)$$

where C_{10} equals the surface drag coefficient for wind at 10 m (1.3×10^{-3} ; Stauffer 1980), κ equals the von Karman constant (0.41), and z the height of wind speed measurements (meter) above the water surface. During the 24-hour survey near the dam in December 2003, a meteorological station (OTT HYDROMETRY sensors) installed on the dam at 10-m height above the water surface measured, at 1-min interval, the wind speed (accuracy : 3%), the rainfall rate (accuracy : 0.01 mm min^{-1}), the air temperature and relative humidity. Wind speed and rainfall rate were averaged over the duration of the flux measurement.

Calculation of the gas transfer velocity

The flux across an air-water interface can be formulated as follow :

$$F_{g,T} = a \cdot k_{g,T} \cdot \Delta P \quad (4.5)$$

with

$$\Delta P = P_{w,g} - P_{a,g} \quad (4.6)$$

where $F_{g,T}$ is the flux at air-water interface for a given gas (g) at a given temperature (T), a is the solubility coefficient of the considered gas, $k_{g,T}$ is the gas transfer velocity (or piston velocity) for a specific gas at a given T , and ΔP the partial pressure gradient between water ($P_{w,g}$) and the overlying atmosphere ($P_{a,g}$). To compare the exchange coefficient for different gases and at different water temperatures, the gas transfer velocity was normalized to a Schmidt number of 600 ($Sc = 600$, for CO_2 at 20°C) with the following equation (Jähne et al. 1987) :

$$k_{600} = k_{g,T} \cdot \left\{ \frac{600}{Sc_{g,T}} \right\}^{-n} \quad (4.7)$$

where $Sc_{g,T}$ is the Schmidt number of a given gas at a given temperature (Wanninkhof 1992). For the lake, we used $n = 2/3$ for wind speed $< 3.7 \text{ m s}^{-1}$, and $n = 0.5$ for higher wind speed (Jähne et al. 1987; Liss and Merlivat 1986). In the turbulent river downstream, we used $n = 0.5$ whatever the wind speed (Borges et al. 2004).

Results and Discussion

Dataset

Three regions of the Petit-Saut system can be differentiated in terms of gas concentrations and fluxes : the reservoir surface (lake), the first section of the Sinnamary River from 0 to 40 km downstream of the dam, and the second section of the river, from 40 to 80 km, corresponding to the limit of the coast of the Atlantic Ocean. CO_2 and CH_4 fluxes measured at these different sites are shown in Table 4.10.

Site Sampling period	Lake		River downstream (<40km)		River downstream (>40km)	
	May 2003	December 2003	May 2003	December 2003	May 2003	December 2003
F(CO ₂) (mmol.m ⁻² .d ⁻¹)	113±90 (50)	99±79 (117) ^a	936±572 (24)	928±370 (20)	864±487 (11)	750±317 (13)
ΔpCO ₂ (μatm)	1525±564 (3)	3390±694 (116) ^a	9275±1860 (10)	12857±648 (19)	8781±1632 (7)	10142±2290 (8)
k ₆₀₀ (CO ₂) (cm.h ⁻¹)	2.34±1.59 (3)	2.93±2.12 (116) ^a	14.72±6.22 (10)	8.03±3.21 (19)	11.62±7.08 (7)	7.96±3.13 (8)
F(CH ₄) (mmol.m ⁻² .d ⁻¹)	6±7 (18)	2±2 (17) ^b	57±27 (15)	115±59 (21)	0.46±0.36 (8)	1.78±1.27 (10)
ΔpCH ₄ (μatm)	122±86 (18)	37±24 (17) ^b	754±413 (10)	1167±597 (18)	3.55±1.07 (8)	6.07±4.54 (6)
k ₆₀₀ (CH ₄) (cm.h ⁻¹)	3.13±2.29 (18)	5.10±6.30 (17) ^b	10.06±5.60 (10)	8.31±4.31 (18)	12.06±6.06 (8)	20.32±9.14 (6)
U ₁₀ (m.s ⁻¹)	2.48±2.62	1.84±1.28	2.21±0.96	1.05±0.89	1.88±0.76	3.23±1.29

TAB. 4.10 – Sampling dates and dataset.

^aAverage with 28 values during rainy event. For these data, F(CO₂) range from 29.59 to 449.13 mmol.m⁻².d⁻¹, k₆₀₀ from 0.81 to 13.37 cm.h⁻¹ and rainfall rates from 0.6 to 25.26 mm.h⁻¹

^bAverage with 5 values during rainy event. For these data, F(CH₄) range from 1.75 to 6.95 mmol.m⁻².d⁻¹, k₆₀₀ from 2.59 to 28.35 cm.h⁻¹ and rainfall rates from 2.40 to 36.00 mm.h⁻¹

Surface waters of the lake were supersaturated in both studied gases with respect to the atmospheric equilibrium, with mean $\Delta p\text{CO}_2 = 3340 \pm 802 \mu\text{atm}$ and $\Delta p\text{CH}_4 = 81 \pm 76 \mu\text{atm}$ for both sampling periods. Resulting mean fluxes to the atmosphere were $103 \pm 82 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ and $4 \pm 6 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ for CO_2 and CH_4 , respectively. The large range of $\Delta p\text{CO}_2$ and $\Delta p\text{CH}_4$ for a given season (Table 4.10) were mainly due to the variety of sampling sites (e.g., flooded forest, open waters) and meteorological conditions. The Petit-Saut Lake can be destratified during high wind speed and rainfall periods (Abril et al. 2006). These short and dynamic phenomena can cause an increase of surface concentrations and partly explains why $\Delta p\text{CH}_4$ are significantly higher in the wet season than in the dry season. For CO_2 , only 3 surface concentrations were measured during the May campaign. Rainfall events were only sampled in Dec. 2003, when, in addition, wind speeds were higher (Table 4.10).

CO_2 and CH_4 diffusive fluxes along the first 40 km section downstream of the dam were the highest of the Petit-Saut whole system. The $\Delta p\text{CO}_2$ were 4 to 10 times higher than at the lake surface and the resulting fluxes to the atmosphere were 10 times higher (Table 4.10). The $\Delta p\text{CH}_4$ were 6 to 30 times higher than in the lake and the corresponding fluxes were one order of magnitude higher (Table 4.10). These high CO_2 and CH_4 concentrations of in this section of the river originate from the reservoir hypolimnion (Galy-Lacaux et al. 1999; Abril et al. 2005a). The fluxes to the atmosphere were very high due to very high concentrations, together with high gas transfer velocities in the downstream river (see Table 4.10 and next section).

In the second section of the river ($>40\text{km}$), $\Delta p\text{CH}_4$ and CH_4 fluxes decreased rapidly (Table 4.10), due to the loss of CH_4 by emission to the atmosphere and aerobic oxidation (Galy-Lacaux et al. 1999). In the $>40\text{km}$ river section, CO_2 fluxes were on average for the two campaigns $750 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ (Table 4.10). Surface $p\text{CO}_2$ and $\Delta p\text{CO}_2$ were close or higher than $10000 \mu\text{atm}$ all along the river, except at the limit of the coast, where it was around $6000 \mu\text{atm}$. These high $p\text{CO}_2$ along the whole estuary are attributed to an intense mineralization of organic matter originating from the reservoir (Abril et al. 2005, Sec. 3.3).

Comparison of techniques

Fluxes obtained with floating chambers have been dismissed by several workers (Liss and Merlivat 1986; Marino and Howarth 1993; Raymond and Cole 2001; Matthews et al. 2003). Two main contradictory critics were formulated. On one hand, FC is considered to increase the turbulence at the water surface (Marino and Howarth 1993; Raymond and Cole 2001). However, as described by Frankignoulle et al. (1996a), drifting with the water masses, as done in our study, limits such disturbance. Artificial turbulence can also be created when the FC walls do not extend below the water surface. In such case, the chamber drifts above the water surface which can generate gas fluxes up to five times higher in comparison to FCs with wall extensions into the water (Matthews et al. 2003). This artifact becomes very important at low wind speed, as shown by Matthews et al.

(2003), who compared FCs with wall not extending into the water with an SF₆ addition during a period at wind speeds <1m s⁻¹. Eugster et al. (2003) compared 8 one-hour measurements by FC with 16 half-an-hour EC samples in a lake, and concluded that the FC gave CO₂ fluxes more than double than the EC fluxes. However, at the exception of samples taken during heating periods (3 FC fluxes), fluxes derived from FC measurements were very similar to those computed with the Cole and Caraco (1998) k-wind relationship and a surface-renewal model including the wind effect and the heat loss between the water and the atmosphere (Crill et al., 1988, McIntyre et al., 1995). The comparison of the two methods by Eugster et al. (2003) must therefore be taken with caution because it is based on few data, including net positive air-to-water CO₂ fluxes by EC while pCO₂ in the water was above the atmospheric concentration. These unexplained air-to-water fluxes significantly lowered the mean efflux values from EC and created most of the discrepancy between the two methods.

The second critic formulated was that FCs isolate the water surface from the influence of wind (Liss and Merlivat 1986). However, the gas exchange is controlled by the turbulence in the aquatic boundary layer (Liss and Slater, 1974; McGillis et al. 2001; kremer et al. 2003a) and if these conditions are determined over an area that is large enough relative to that influenced by the FC, the method could be reliable (Jähne et al. 1987). The disturbance of the FC on the wind speed boundary layer was tested experimentally by kremer et al. (2003a), who measured O₂ fluxes using a FC with a fan to generate air turbulence and using a control FC in parallel. Under moderate wind conditions (1.6-3.4 m s⁻¹), the presence of the fan increased the fluxes by only 2% to 12%; such error is below classical sampling variability. kremer et al. (2003a) also reported a series of experiments comparing the FC with mass balance approaches of O₂, ²²²Rn, and ³He in various experimental setting. Fluxes based on FC technique agreed with the other direct methods within 10% to 30%. Furthermore, Borges et al. (2004b) show that k values determined by Frankignoulle et al. (1996b) in coral reefs fits within k-wind parameterizations from open ocean, hence, going against the recurrent argument that FC artificially enhances the fluxes. The recent work of Borges et al. (2004a) in tidal estuaries also indirectly validates the reliability of the floating chamber with other methods showing the strong dependency of *k*₆₀₀ with wind speed and water current velocity.

In the present study, the two FCs used to measure CH₄ fluxes were not deployed for the same duration time (30-60 min versus 5-10 min) due to differences of volume and detection sensitivity (GC-FID versus IRGA), and thus, can not be compared individually. In Table 4.11, we compare the CH₄ fluxes obtained for the lake and the river downstream with the two FCs for both campaigns. The differences between these two chambers were within 7% at the lake surface, 15% in the first 40 km river section and 33% in the second river section (>40 km) (Table 4.11). During the 24-h survey we measured concomitant CO₂ fluxes by EC and FC. The comparison of individual measurements is also difficult for two reasons : first, the fluxes are measured during 30 min for the EC and only during 5-10 min for FC which results in different average turbulent conditions ; second, EC and FC measurements

do not correspond to the same space scale : our EC integrates flux from a surface of $4 \times 10^4 \text{ m}^2$ (Businger 1986) compared to $<1 \text{ m}^2$ for the FC. Nevertheless, average CO_2 fluxes during the same 24-h period were $91 \pm 73 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ and $135 \pm 90 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ for the EC and the FC techniques respectively (Table 4.11). The difference between these two mean fluxes was within 30%, in the generally accepted range of error for this type of experiment (kremer et al. 2003a). In our case, these discrepancies can be explained by the difference of average meteorological conditions during the measurements. Respectively for the EC and FC measurements, mean wind speeds were 1.5 m s^{-1} and 1.7 m s^{-1} , and mean rainfall rates were 3.4 mm h^{-1} and 5.3 mm h^{-1} (Table 4.11).

Gas	Site	FC-IRGA (20L)	FC-GC (30L)	EC
CH ₄	Lake	5.34 (0.6–29.4) n = 10	4.64 (0.2–23.5) n = 12	
	River downstream			
	0–40km	95.1 (47.7–161.2) n = 7	81.3 (29.5–144.4) n = 7	
	40–80km	1.41 (0.15–3.3) n = 4	0.90 (0.4–2.6) n = 6	
CO ₂	Lake	134.97 ^a (21.76–449.13) n = 40		90.76 ^b (29.80–371.32) n = 35

TAB. 4.11 – Comparison of the CH₄ fluxes obtained by the two different floating chambers and the CO₂ fluxes obtained by eddy correlation and floating chamber measurements.

^aFloating chamber with an Infra red gas analyzer with associate mean wind speed of 1.65 m.s^{-1} ($0.12\text{-}6.14 \text{ m.s}^{-1}$) and rainfall rates of 5.25 mm.h^{-1} ($1.00\text{-}25.26 \text{ mm.h}^{-1}$)

^bEddy correlation with associate mean wind speed of 1.52 m.s^{-1} ($0.18\text{-}3.87 \text{ m.s}^{-1}$) and rainfall rate of 3.40 mm.h^{-1} ($0.60\text{-}8.64 \text{ mm.h}^{-1}$)

Wind effect

In the Figure 4.14A the k_{600} obtained on the lake with the EC and the FC are plotted versus the wind speed at 10m (U_{10}). The k_{600} values during rainy events are not shown in this figure. It can be seen that, beside some general scatter in the data, both methods fall within the same range for a given U_{10} . Similarly, the $k_{600}(\text{CO}_2)$ and $k_{600}(\text{CH}_4)$ obtained by FC are consistent on the lake. At the lake surface, the gas transfer velocities obtained by FC ($2.2 \pm 1.4 \text{ cm h}^{-1}$ and $1.9 \pm 1.0 \text{ cm h}^{-1}$, respectively for $k_{600}(\text{CO}_2)$ and $k_{600}(\text{CH}_4)$) are more scattered and/or a little bit higher on average than the k_{600} obtained by EC ($2.0 \pm 0.8 \text{ cm h}^{-1}$) for $U_{10} < 2 \text{ m s}^{-1}$. For wind speed ranging from 0.1 to 4.6 m s^{-1} , we found a mean k_{600} of $2.6 \pm 1.6 \text{ cm h}^{-1}$ ranging from 0.7 to 9.7 cm h^{-1} with the EC technique, and the FC(CO₂) gave a k_{600} of $2.4 \pm 1.5 \text{ cm h}^{-1}$ and FC(CH₄) gave $k_{600} = 2.8 \pm 1.7 \text{ cm h}^{-1}$. Note also that FC measurements were made in different location of the lake with different water current velocities (max 30 cm s^{-1} in the lake) and depths that can influence the k_{600} and explain the scatter observed in our data (Figure 4.14A). In order to reduce uncertainties

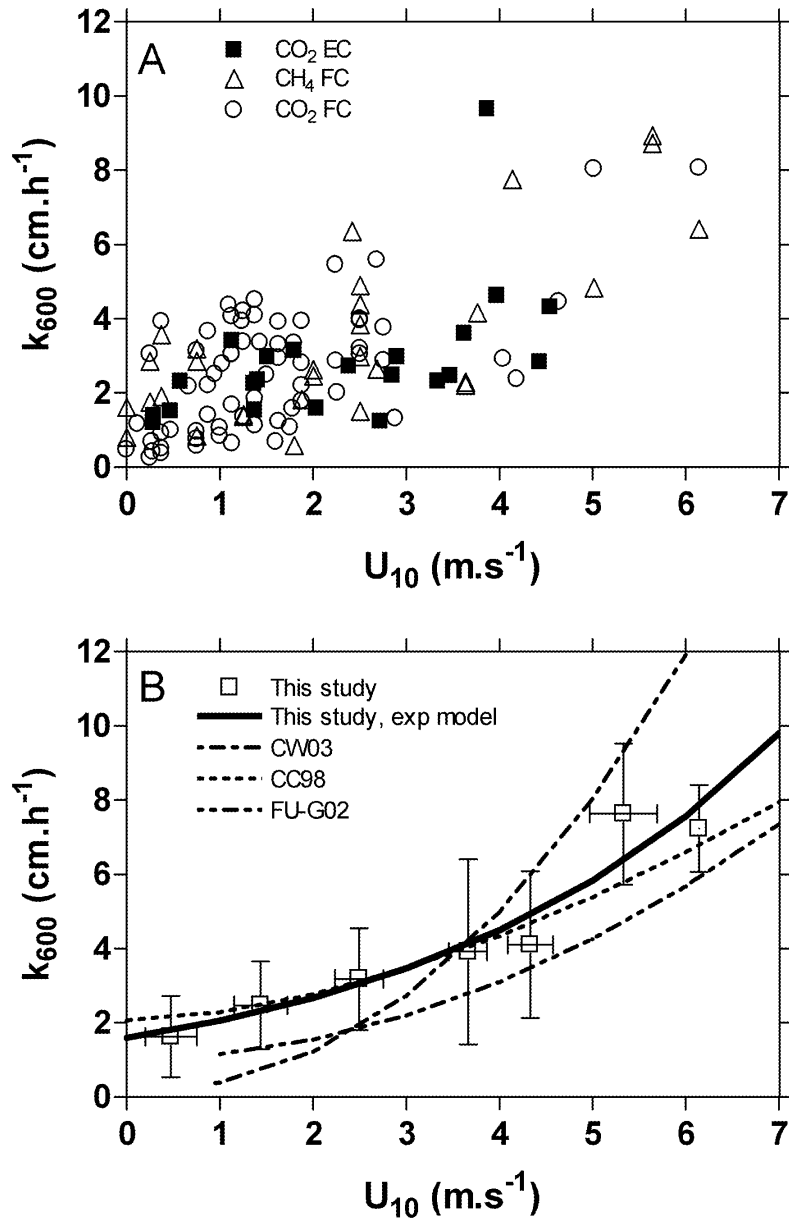


FIG. 4.14 – Relationship between k_{600} and U_{10} at the Petit-Saut Lake. (A) Normalized gas transfer velocities, k_{600} , plotted against mean wind speed recalculated at 10 m (U_{10}) at the lake surface computed from CO_2 fluxes measured with floating chambers (open circle) and eddy correlation (solid square) and from CH_4 fluxes measured with floating chambers (open triangle). (B) All data were considered and k_{600} were average over wind speed bins of $1\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. The solid line corresponds to the best fit (exponential) for this study relationship, the long-dashed line corresponds to Cole and Caraco (1998) power relationship (C&C98), the short-dashed line corresponds to the Crucius and Wanninkhof (2003) power relationship (C&W03), and the dashed-dotted line to the Frost and Upstill-Goddard (2002) power relationship (F&UG02).

(Mc Gillis et al. 2001; Borges et al. 2004; Cole and Caraco 1998), data were averaged over wind speed bins of 1 m s^{-1} (Figure 4.14B). Various parameterization functions (linear, exponential, and power) have been used in the literature; based on statistical analyses (r^2 and p values), the exponential model was the most appropriate for Petit-Saut Reservoir (Table 4.12). At very low wind speed ($<3.7 \text{ m s}^{-1}$), we observe a weak dependency of k_{600} with wind speed, consistent with several studies in lakes, oceans and wind tunnels (Wanninkhof et al. 1985; Wanninkhof 1992; Liss and Merlivat 1986; Cole and Caraco 1998; Frost and Upstill-Goddard 2002; Crucius and Wanninkhof 2003). The slope of the relationship was $0.7 \text{ cm h}^{-1}/\text{m s}^{-1}$ for wind speed $<3.7 \text{ m s}^{-1}$, similar to what found Liss and Merlivat (1986), and $1.7 \text{ cm h}^{-1}/\text{m s}^{-1}$ at higher wind speed. In addition, the intercept at zero wind speed was 2 to 3 times higher than in several previous studies (Wanninkhof et al. 1985; Frost and Upstill-Goddard 2002; Crucius and Wanninkhof 2003), except the one of Cole and Caraco (1998) on Mirror Lake determined by SF_6 addition. This could be due to thermal effects. The effect of evaporation (warm layer) and condensation (cool skin) on the gas transfer velocity was tested in a wind tunnel (Liss et al 1981) and over the Pacific Ocean (Ward et al 2004). These authors have shown that the gas transfer velocity can be enhanced by 4% to more than 30% under evaporative condition ($T_{water} > T_{atm}$) due to the destabilization of the near surface water. Frost and Upstill-Goddard (2002) measured gas transfer velocity by SF_6 evasion from a temperate reservoir ($\Delta T = T_{water} - T_{atm} = -1.4 \text{ }^\circ\text{C}$) and found a k_{600} lower than 1 cm h^{-1} for very low wind speed (Figure 4.14B). In tropical environments, water is generally warmer than the overlying air above the water surface. In a tropical floodplain, McIntyre et al. (1995) showed that more than 50% of the CH_4 fluxes observed by Crill et al. (1988) could be explained by convective cooling at very low wind speeds ($<2 \text{ m s}^{-1}$). Anderson et al. (1999) presented k_{600} values ranging from 1 to 15 cm.h^{-1} for wind speed ranging from 2 to 8 m s^{-1} derived from CO_2 fluxes measured with the EC technique at a woodland lake surface. For a given wind speed, k_{600} varied by 60 to 90%. They found the highest values of k_{600} when water was warmer than air or during periods following strong winds and rapidly falling temperature. During our measurements the average ΔT between water and air was $2.1 \text{ }^\circ\text{C}$ ranging from $-2.2 \text{ }^\circ\text{C}$ to $6.7 \text{ }^\circ\text{C}$, generating a cooling of the surface water by evaporation. Like Cole and Caraco (1998), we could however not find any significant correlation between the thermal gradient and the difference between the individual k_{600} and the mean k_{600} derived from our k_{600} - U relationship ($p = 0.6085$). The large range of ΔT during our measurements can also explain the scatter of our low wind speed data.

		Function	Equation	r^2	p	n
Lake (k_{600} vs. U_{10})	Unbinned	Linear	$k_{600} = 0.90 \pm 0.09 \cdot U_{10} + 1.29 \pm 0.21$	0.46	<0.0001	121
		Power	$k_{600} = 1.69 \pm 0.27 + 0.33 \pm 0.18 \cdot U_{10}^{1.59 \pm 0.32}$	0.47	<0.0001	121
		Exponential	$k_{600} = 1.61 \pm 0.13 \cdot \exp^{0.26 \pm 0.02 \cdot U_{10}}$	0.48	<0.0001	121
	Bin average	Linear	$k_{600} = 1.05 \pm 0.17 \cdot U_{10} + 0.74 \pm 0.67$	0.88	0.0017	7
		Power	$k_{600} = 1.76 \pm 0.77 + 0.23 \pm 0.32 \cdot U_{10}^{1.78 \pm 0.72}$	0.91	0.0107	7
		Exponential	$k_{600} = 1.66 \pm 0.34 \cdot \exp^{0.26 \pm 0.04 \cdot U_{10}}$	0.92	0.0030	7
Lake (k_{600} vs. R)	Bin average		$k_{600} = 0.66 \pm 0.10 \cdot R - 1.81 \pm 1.52$	0.84	0.0002	10
Tidal River (k_{600} vs. U_{10})	Unbinned	Linear	$k_{600} = 2.47 \pm 0.50 \cdot U_{10} + 5.87 \pm 1.13$	0.23	<0.0001	86
		Power	$k_{600} = 5.41 \pm 1.90 + 3.01 \pm 1.92 \cdot U_{10}^{0.88 \pm 0.38}$	0.23	<0.0001	86
		Exponential	$k_{600} = 6.97 \pm 0.85 \cdot \exp^{0.20 \pm 0.04 \cdot U_{10}}$	0.22	<0.0001	86
	Bin average	Linear	$k_{600} = 2.70 \pm 0.50 \cdot U_{10} + 5.87 \pm 1.13$	0.90	0.0140	5
		Power	$k_{600} = 6.42 \pm 3.17 + 1.68 \pm 2.55 \cdot U_{10}^{1.27 \pm 0.88}$	0.90	0.0499	5
		Exponential	$k_{600} = 6.59 \pm 1.01 \cdot \exp^{0.22 \pm 0.04 \cdot U_{10}}$	0.91	0.0114	5

TAB. 4.12 – Correlation function between the gas transfer velocity (k_{600} , $\text{cm} \cdot \text{h}^{-1}$) and the wind speed at 10m height (U_{10} , $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$) in the Petit-Saut Reservoir and in the tidal river downstream based on unbinned and bin-averaged data (k_{600} data were averaged over wind speed bins of 1 m s^{-1}).

In the tidal river downstream of the dam, the k_{600} values were 3 to 4 times higher than at the lake surface at the same wind speed (Table 4.10) due to the turbulence induced by water currents (Borges et al. 2004; Zappa et al 2003). In addition, the relationship with wind speed was steeper than in the lake. The whole dataset (Figure 4.15A) presents a large scatter probably due to rapid changes in water current, water depth and bed roughness between individual measurements. The mean k_{600} in the Sinnamary Estuary was high ($10.8 \pm 6.4 \text{ cm h}^{-1}$ $n = 84$) which is consistent with previous studies in rivers and estuaries (Devol et al 1987; Marino and Howarth 1993; Clark et al. 1994; Frankignoulle et al. 1996a; Zappa et al 2003; Borges et al. 2004). On Figure 4.15B, the whole dataset was averaged over wind speed bins of 1 m s^{-1} . The relation obtained is considered to be linear (Table 4.12) as shown in some other estuaries (Borges et al. 2004; Kremer et al. 2003b). The difference of the formulation of the k_{600} -wind relationship from one site to another is still under debate. The most common hypothesis to explain these differences is that the slope of the linear regression could be due to the fetch limitation and the intercept to the contribution of water currents (Hartman and Hammond 1984; Wanninkhof 1992; Kremer et al. 2003b; Borges et al. 2004). The fetch effect was shown in wind tunnel (Wanninkhof and Bliven 1991) and in estuaries (Borges et al. 2004). As shown in Figure 4.16, the slope of the Sinnamary River k_{600} - U_{10} relationship ($2.7 \text{ cm h}^{-1}/\text{m s}^{-1}$) fitted well with the formulation as a function of surface area proposed by Borges et al. (2004a).

Rainfall effect

Rain falling on a water body is another mechanism creating turbulence at the water surface and leading to an enhancement of the k_{600} (Banks et al. 1984; Ho et al. 1997). Quantification of this effect requires the wind influence to be removed from the data using our relationship between k_{600} and wind speed (Table 4.12). Therefore we calculated the difference between our k_{600} value during rainy events and our k_{600} without rainy events at the same wind speed (Cole and Caraco 1998; Frost and Upstill-Goddard 2002) (Table 4.12). The k_{600} dataset included rainfall rates from 0.6 to 36 mm h^{-1} with wind speeds from 0.1 to 3.3 m s^{-1} . The residual k_{600} was positively related to rainfall rates ($k_{600_{Rain}} = 0.66 (\pm 0.10) R - 1.81 (\pm 1.52)$, $r^2 = 0.84$, $p < 0.0001$, $n = 10$ for data averaged over rain rates bins of 1 mm h^{-1}) reaching 29 cm h^{-1} for a rainfall rate of 36 mm h^{-1} (Figure 4.17). The fact that the effect of rainfall on k_{600} is measurable by the FC confirms that this method adequately picks up the effect of turbulence in the aquatic boundary layer on the gas transfer velocity. Our relationship is not statistically different from those obtained in laboratory experiments (Banks et al. 1984; Ho et al. 1997). The relationship of Ho et al. (1997) was obtained using a raindrop size distribution for a temperate rainfall (Marshall and Palmer, 1948). For rain rates lower than 10 mm h^{-1} , tropical rain have less raindrops with higher diameters (Sauvageot and Lacaux, 1995). Using their raindrop size distribution, we have calculated that tropical rains generates 20% more kinetics energy than temperate rain, for rainfall rates lower than 10 mm s^{-1} . For higher rainfall, tropical rain generates

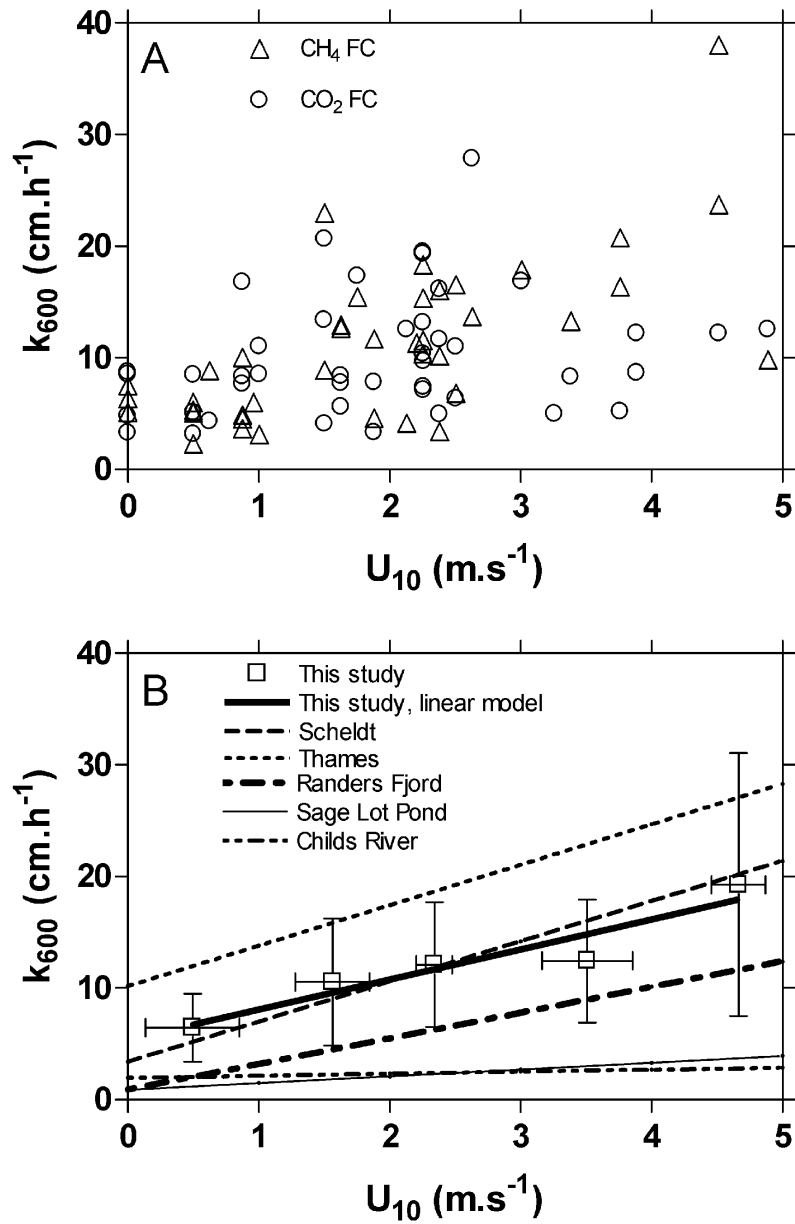


FIG. 4.15 – Relationship between k_{600} and U_{10} on the Sinnamary River and Estuary. (A) Normalized gas transfer velocities, k_{600} , plotted against mean wind speed recalculated at 10 m (U_{10}) at the downstream river surface computed from CO_2 fluxes measured with floating chambers (open circle) and from CH_4 fluxes measured with floating chambers (open triangle). (B) All data were considered and k_{600} were averaged over wind speed bins of $1\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. The solid line corresponds to this study relationship, and the long-dashed line corresponds to the Thames estuary relationship (T), the short-dashed line corresponds to the Scheldt Estuary relationship (S), and the dashed-dotted line to the Randers Fjord relationship (RF) from Borges et al. (2004a) and the fine solid line and dotted-dashed line correspond to Sage Pond River (SPR) and Childs River (CR) relationship respectively from Kremer et al. (2003b).

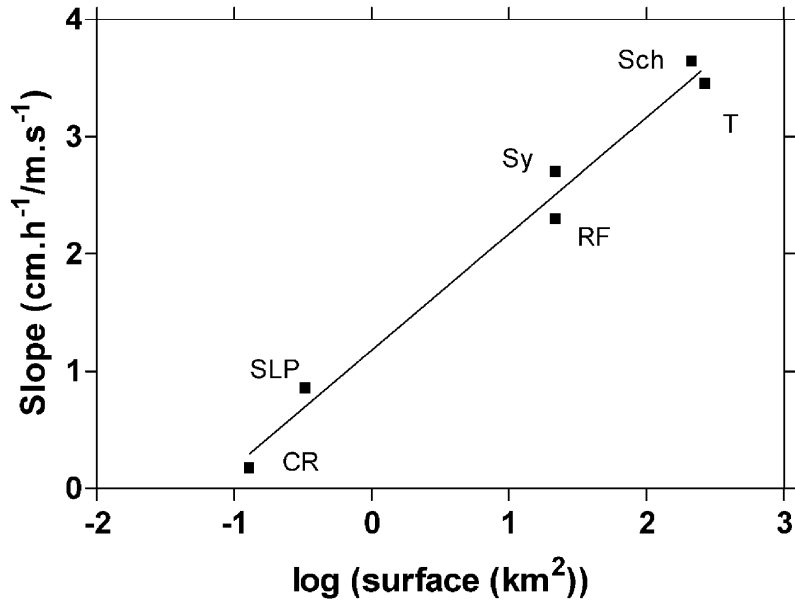


FIG. 4.16 – Relationship between the slope of the linear regression functions of k_{600} versus wind speed and the Log of surface area in several estuaries, including the Synnamary Estuary and tidal River (Sy, slope $2.7 \text{ cm h}^{-1}/\text{m s}^{-1}$ and surface area 21 km^2), the Thames (T), Scheldt (Sch), Randers Fjord (RF), Childs River (CR), and Sage Lot Pond (SLP) Data for the Thames (T), Scheldt (Sch), and Randers Fjord (RF) Estuaries are from Borges et al. (2004a). Data for Childs River and Sage Lot Pond are from Kremer et al. (2003a), after the normalization to a Schmidt number of 600 made by Borges et al. (2004a), Solid line corresponds to model 1 regression function (slope = $0.99 (\pm 0.06 \text{ SE}) + 1.2 (\pm 0.1 \text{ SE}) \log (\text{surface area})$, $r^2 = 0.98$, $p < 0.0001$, $n = 6$).

less turbulence than temperate rain. However, high temperature gradients between rain and lake waters probably generates a greater turbulence in tropical environments than in temperate environments. It is thus possible that the FCs slightly underestimates the k_{600} at very low rainfall rates at Petit Saut.

From the data in Figure 4.14 and 4.17, the k_{600} of the Petit-Saut Lake can be written as :

$$k_{600} = 1.66(\pm 0.34) \cdot \exp^{0.26(\pm 0.04) \cdot U_{10}} + 0.66(\pm 0.10)R \quad (4.8)$$

The effect of precipitation is rarely taken into account in the gas emission estimations. Based on the annual mean precipitation at the Petit-Saut Reservoir (0.3 mm h^{-1}) and the equation (4.8), the impact of rainfall on the k_{600} of the Petit-Saut Lake is about 10% at the annual mean wind speed (1 m s^{-1}). During our 24-hour cycle in December 2003 (mean $U_{10} = 1.7 \text{ m s}^{-1}$ and mean $R = 1.3 \text{ mm h}^{-1}$), rainfall accounted for about 25% of the k_{600} . Rainfall is therefore an important factor influencing the k_{600} , particularly in tropical environments where rainfall can reach 150 mm h^{-1} , that is, an instantaneous $k_{600, \text{rain}}$ of about 100 cm h^{-1} .

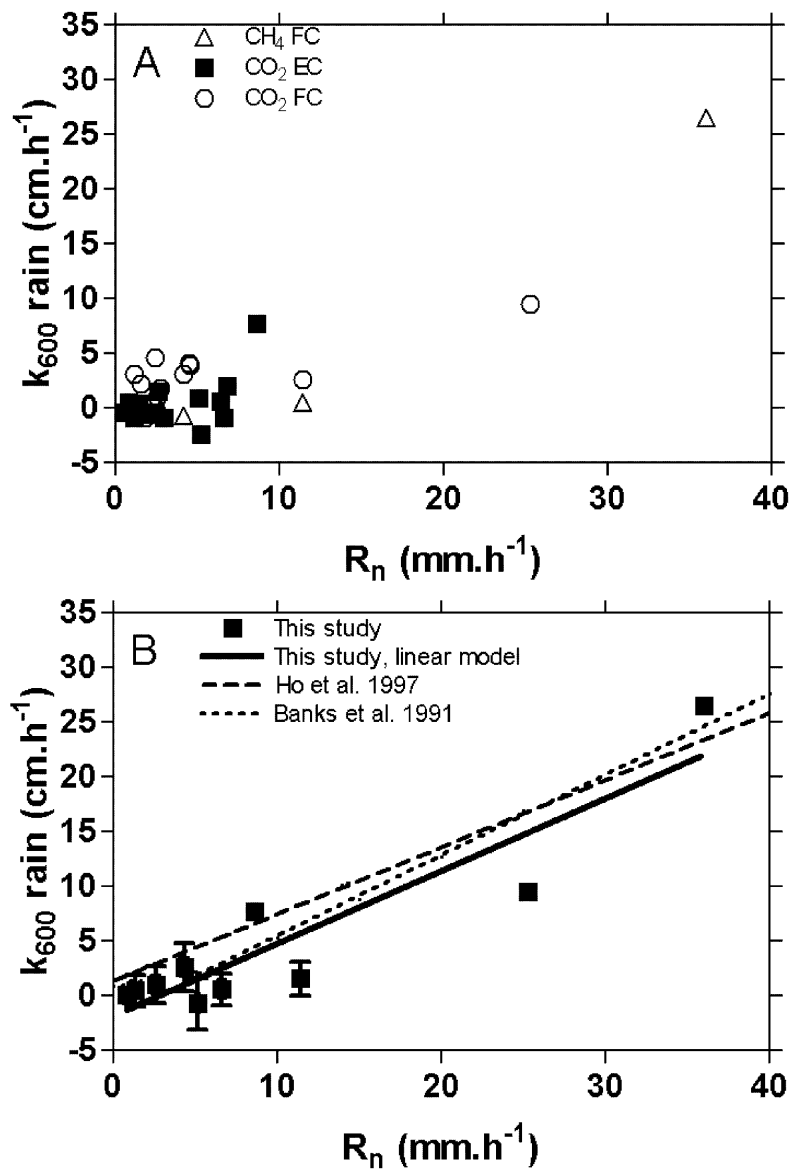


FIG. 4.17 – (A) Residual normalized gas transfer velocities, k_{600} , plotted against mean rain rate R_n at the lake surface computed from CO_2 fluxes measured with floating chambers (open circle) and eddy correlation (solid square) and from CH_4 fluxes measured with floating chambers (open triangle). (B) All data were considered and k_{600} were averaged over rain fall rates bins of $1\text{mm}\cdot\text{h}^{-1}$ (Solid Square). The solid line corresponds to this study relationship, and the long-dashed line corresponds to the Ho et al. (1997) relationship (H97), the short-dashed line corresponds to the Banks et al. (1984) relationship (B84).

Conclusions

The k_{600} -wind speed and k_{600} -rain rates relationships were obtained by comparing the k_{600} values obtained by the floating chambers and the eddy covariance techniques while measuring CO₂ and CH₄ fluxes at a tropical reservoir and its river downstream. At a given wind speed, both methods gave similar k_{600} . Thus, the FC appears to be a reliable and inexpensive technique to determine the gas transfer velocity in various environments (lakes, estuaries, rivers). To avoid the creation of artificial turbulence, chambers must however have walls extending into the water and measurements must be performed while drifting. In the Petit Saut Lake, the k_{600} dependence to wind speed followed an exponential model, with a significant intercept probably due to thermal effects. In addition, rainfall significantly contributes to the gas transfer velocity in such tropical environment. Finally, k_{600} was significantly higher in the river downstream of the dam than in the lake, due to a contribution of water current to the turbulence in the aquatic boundary layer.

ACKNOWLEDGMENT

The authors thank R. Aboïkoni and L. Guillemet for assistance on the field, B. Burban and C. Reynouard for laboratory and field assistance, J.-L. Fr chet te for flux measurements and H. Sauvageot for rainfall kinetic energy calculation. This study was funded by Electricité De France and the CNRS National Programs (PNCA and ECCO). We thank Alain Grégoire (EDF) for his continuous confidence. F.G. benefited from a PhD grant by EDF.

4.5 Conclusions

- L'étude de la production de CO_2 et de CH_4 lors de la mise en eau de sols et de végétaux en condition anoxique montre que la **fraction végétale est très rapidement minéralisée et produit des quantités significatives de CO_2 et de CH_4 (10%) malgré la faible part du stock qu'elle représente (2%)** (figure 4.7), cette fraction étant plus facilement assimilable par les bactéries méthanogènes. **Les sols sont pour leur part responsables de 90% des émissions de CO_2 et de CH_4** (figure 4.7). Transposé au barrage, les résultats des incubations montrent que les émissions du barrage de Petit-Saut sont attribuables à 90% à la dégradation de la biomasse et des sols immergés lors de la mise en eau. **En 10 ans, 22% du stock initial à été minéralisé** (figure 4.8B).
- Les cinétiques d'oxydation du CH_4 par les bactéries méthanotrophes du barrage de Petit-Saut sont parmi les plus fortes de la littérature (figure 4.12). Ceci semble s'expliquer par des conditions environnementales optimales pour ce type de bactérie. Leur impact sur le bilan de carbone de la retenue est très important. Environ **90% de la quantité totale de CH_4 qui atteint la colonne d'eau du barrage de Petit-Saut est oxydé**, soit plus de 95% du CH_4 qui atteint l'épilimnion du lac et 40% de celui qui entre dans le Sinnamary, à l'aval du barrage. Cette quantité de CH_4 oxydé **explique environ 30% des émissions totales de CO_2** par le barrage et le Sinnamary aval (table 4.8).
- Le coefficient d'échange à l'interface air-eau a été déterminé selon deux méthodes (chambres flottantes et méthode micro-météorologique) tout à fait comparable. **À la surface du lac, les valeurs élevées du coefficient d'échange à faible vent par rapport à la littérature** (figure 4.14) semble s'expliquer par les conditions de température particulières en milieu tropical. De plus, **la pluie contribue de manière significative aux échanges gazeux** en augmentant la turbulence à l'interface air-eau (figure 4.16). **À l'aval, le coefficient d'échange est beaucoup plus élevé que sur le lac** due à la contribution des courants à la turbulence du milieu (figure 4.15).
- **Les paramétrisations ainsi obtenues seront utilisées pour la formulation des processus biogéochimiques dans le modèle (section suivante).**

Chapitre 5

Modélisation des émissions de CO₂ et CH₄ par le barrage de Petit-Saut

5.1 Objectifs

- L'objectif de ce travail est de proposer, à terme, un modèle prédictif d'émissions de gaz à effet de serre (CO₂ et CH₄) par les retenues de barrage tropicales à partir du modèle hydrodynamique SYMPHONIE 2D et des modules biogéochimiques développés au cours de cette thèse
- Au cours des chapitres précédents nous avons proposé des paramétrisations des trois processus biogéochimiques majeurs associés à ces émissions : la production de CH₄ et de CO₂, l'oxydation du CH₄ et le coefficient d'échange à l'interface air-eau.
- Dans ce chapitre, nous allons :
 1. décrire le modèle hydrodynamique SYMPHONIE
 2. décrire les modules biogéochimiques qui ont été développés
 3. présenter les résultats obtenus avec le modèle couplé hydrodynamique-biogéochimie pour l'année 2001. Notre choix s'est porté sur cette année particulière car c'est l'année la plus proche des conditions biogéochimiques actuelles pour laquelle nous disposons du forçage atmosphérique et d'un profil vertical par mois pour les trois gaz modélisés (O₂, CO₂ et CH₄) et la température à la station de référence (Roche Génipa).

5.2 Description du modèle

5.2.1 Modèle hydrodynamique SYMPHONIE

Le modèle hydrodynamique SYMPHONIE 2002 a été initialement développé pour des applications 3D en milieu océanique qui ont porté sur la circulation induite par les vents (Estournel et al., 2003 ; Auclair et al., 2003 ; Ulses et al., 2005), l'intrusion de courant sur le plateau continental (Auclair et al., 2001), la dynamique du panache du Rhône (Estournel et al., 2001 ; Marsaleix et al., 1998) et la formation d'eau dense (Dufau-Julliand et al., 2004 ; Estournel et al., 2005). Ce modèle a été également utilisé à plusieurs reprises pour des applications couplées hydrodynamique–biologie (Pinazo et al. ; 1996,2001). De plus, au cours de la thèse de C. Galy–Lacaux (1996), une première tentative de modélisation hydrodynamique 1DV de la colonne d'eau de Petit–Saut avait donné des résultats encourageants. Il a été adapté en version 2D au cas du barrage de Petit–Saut.

5.2.1.1 Équations primitives

Les équations sont décrites dans un système de coordonnées cartésiennes (O, x, z) , l'axe Ox étant orienté de l'amont vers l'aval du barrage et l'axe Oz orienté depuis la surface du plan d'eau vers le zénith. L'origine O se situe au niveau de repos de la surface du lac.

L'évolution de la vitesse horizontale des particules du fluide est décrite par l'équation de Navier–Stokes, qui constitue l'équations pronostique du modèle :

$$\underbrace{\frac{\partial u}{\partial t}}_1 + \underbrace{\frac{u\partial u}{\partial x} + \frac{w\partial u}{\partial z}}_2 - \underbrace{fv}_3 = -\underbrace{\frac{1}{\rho_0} \frac{\partial P}{\partial x}}_4 + \underbrace{\frac{\partial}{\partial x} [K_H \frac{\partial u}{\partial x}]}_5 + \underbrace{\frac{\partial}{\partial z} [K_V \frac{\partial u}{\partial z}]}_6 \quad (5.1)$$

où u et w représentent les vitesses des particules fluides selon les axes Ox et Oz respectivement

ρ_0 la masse volumique de l'eau douce à 20 ° C

P la pression,

et K_V le coefficient de diffusivité verticale.

Dans l'équation 5.1, le terme (1) correspond à la variation locale de la vitesse en fonction du temps. Le terme (2) représente l'advection horizontale et verticale de la vitesse. En (3), il s'agit du terme de Coriolis dû à la rotation de la terre à une latitude donnée et le terme (4) est constitué de la somme du gradient de pression P dans le cadre de l'hypothèse hydrostatique. Les gradients horizontaux de pression sont donnés par :

$$-\frac{1}{\rho_0} \frac{\partial P}{\partial x} = -\frac{g}{\rho_0} \frac{\partial}{\partial x} \int_z^n (\rho - \rho_0) dz - g \frac{\partial \eta}{\partial x} \quad (5.2)$$

avec η l'élévation de la surface libre par rapport au zero de l'axe Oz ,

ρ , la masse volumique de l'eau à la température T

et g , l'accélération de la pesanteur.

Le terme (5) de l'équation 5.1 représente la diffusion horizontale avec $K_H = 14m^2.s^{-1}$. Enfin, le terme (6) correspond aux flux turbulents de vitesse sur la verticale où K_H est équivalente au coefficient de viscosité cinématique lié à la turbulence et déterminée par la nature de l'écoulement. Ces coefficients sont décrits à la section 5.2.1.3.

L'équation 5.1 est combinée à l'équation de continuité (eq. 5.3) dans le cadre de l'hypothèse d'incompressibilité qui est utilisée comme équation diagnostique pour calculer la composante verticale de la vitesse :

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0 \quad (5.3)$$

L'élévation de la surface (η) est déduite de la divergence du courant moyen

$$\bar{u} = \frac{1}{h} \int_{-H}^{\eta} u dz \quad (5.4)$$

intégrée sur la verticale :

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(H + \eta)\bar{u} = 0 \quad (5.5)$$

avec H , l'épaisseur totale de la colonne d'eau
et h , la bathymétrie locale.

5.2.1.2 Équation de conservation de la température

Dans le cadre de cette étude, il est très important de bien représenter l'allure des profils verticaux de température ainsi que l'évolution de la température au cours du temps car le transport des composés biogéochimiques dépend fortement de la stratification du milieu. L'équation de conservation de la température s'écrit comme suit :

$$\frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial uT}{\partial x} + \frac{\partial wT}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z}[K_V \frac{\partial T}{\partial z}] + \frac{1}{\rho C_p} \frac{\partial I_s}{\partial z} \quad (5.6)$$

où $I_s(z)$ représente la fraction du flux solaire incident parvenant au niveau z et C_p , le coefficient de chaleur massique ($C_p = 3950 J.kg^{-1}.K^{-1}$.)

Le flux turbulent de chaleur massique (premier membre de droite de l'équation) sera détaillé à la section 5.2.1.3.

La masse volumique, qui est fonction de T , est alors obtenue par l'équation d'état diagnostique (linéarisée) suivante (Gill, 1982) :

$$\rho = \rho_0(1 - \alpha(T - T_0)) \quad (5.7)$$

Le coefficient d'expansion thermique α est fixé à $2.41.10^{-4}$. T_0 est la température de référence se rapportant à ρ_0 , la densité de l'eau douce à $20^\circ C$.

5.2.1.3 Schéma de turbulence

Dans l'équation de mouvement du modèle (eq. 5.1), il est nécessaire de considérer le terme relatif aux processus de petites échelles qui ne sont pas résolus par la grille du modèle (processus sous-maille). Ceux-ci sont paramétrés grâce à des termes de mélange horizontal et vertical dans l'équations 5.1 (termes 5 et 6) et 5.6.

Pour résoudre les équations malgré l'indétermination sur les flux turbulents, on fait appel à un "schéma de fermeture" qui les relie aux gradients verticaux des variables non turbulentes du modèle (hypothèse de fermeture newtonienne) :

$$-\overline{u'w'} = K_V \frac{\partial}{\partial z} u \quad (5.8)$$

$$-\overline{T'w'} = K_V \frac{\partial T}{\partial z} \quad (5.9)$$

où u' , et w' sont les composantes turbulentes de la vitesse.

La diffusivité verticale, K_V , est reliée à l'énergie cinétique turbulente E_t par la relation :

$$K_V = c_k L E_t^{1/2} \quad (5.10)$$

où c_k est une constante empirique et L est la longueur de mélange qui correspond à une échelle de longueur caractéristique de la dimension des tourbillons associés à l'écoulement turbulent.

E_t , l'énergie cinétique turbulente, est donnée par :

$$E_t = \frac{1}{2}(u'^2 + w'^2). \quad (5.11)$$

Elle est calculée de manière pronostique à partir de l'équation d'évolution :

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_t}{\partial t} + \frac{\partial u E_t}{\partial x} + \frac{\partial w E_t}{\partial z} = \\ \underbrace{K_V \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)^2}_1 + \underbrace{\frac{g}{\rho_0} K_V \frac{\partial \rho}{\partial z}}_2 + \underbrace{\frac{\partial}{\partial z} \left(K_V \frac{\partial E_t}{\partial z} \right)}_3 - \underbrace{\epsilon}_4 + \underbrace{\frac{\partial}{\partial x} \left(K_H \frac{\partial E_t}{\partial x} \right)}_5 \end{aligned} \quad (5.12)$$

Le terme (1) représente la production d'énergie turbulente par cisaillement de vitesse, (2) est un terme de flottabilité, (3) représente la redistribution verticale d'énergie par diffusion turbulente, (4) est un terme de dissipation de l'énergie cinétique turbulente et le terme (5) représente la diffusion horizontale, avec :

$$\epsilon = \frac{c_\epsilon E_t^{3/2}}{L_\epsilon} \quad (5.13)$$

où L_ϵ est la longueur de dissipation.

Les valeurs c_k (eq. 5.10) et c_ϵ (eq. 5.13) valent respectivement $c_k = 0.1$ et $c_\epsilon = 0.7$ pour l’océan d’après Gaspar et al. (1990). La valeur de l’énergie cinétique turbulente est maintenue à une valeur minimum $E_{t_{min}}$. Gaspar et al.(1990) l’ont fixée à $10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ dans l’océan. Cette valeur, 10 fois supérieure à la diffusion moléculaire des composés chimiques, est justifiée notamment par la dynamique interne des vagues qui génèrent de la turbulence. En milieu lacustre stratifié, comme Petit–Saut, la dynamique de la colonne d’eau est telle que le seuil minimum de turbulence pourra être abaissé.

Les longueurs de dissipation (L_ϵ) et de mélange (L) sont déterminées à partir de la formulation de Bougeault et Lacarrère (1989) qui présente l’intérêt de tenir compte de la stabilité locale du fluide et permet de mieux représenter les échanges turbulents au niveau de la thermocline. Cette qualité sera un atout précieux dans le cadre de cette étude.

Les longueurs L et L_ϵ correspondent au déplacement vertical d’une particule fluide à un niveau donné, effectué tant que l’énergie cinétique de la turbulence moyenne dont elle dispose n’est pas compensée par l’énergie potentielle qu’elle acquiert en se déplaçant vers le haut d’une distance (L_{up}) ou vers le bas (L_{down}). On définit les longueurs par les relations :

$$L = \min(L_{up}, L_{down}) \quad (5.14)$$

$$L_\epsilon = \sqrt{L_{up} \cdot L_{down}} \quad (5.15)$$

Le fond de la retenue est recouvert de branches et de troncs d’arbres morts. Comme cela est visible sur les figures 2.2 et 2.3, de très nombreux troncs traversent la colonne d’eau de haut en bas. Ils induisent une turbulence qui ne pourra pas être représentée par le cisaillement au fond (voir section 5.2.1.5 pour les conditions aux limites au fond). Afin de représenter la turbulence générée par ces obstacles, l’énergie cinétique minimum au fond a été relevée à une valeur $E_{min_{fd}}$. L’énergie cinétique décroît depuis $E_{min_{fd}}$ au fond jusqu’à $E_{t_{min}}$ au dessus de l’obstacle dont la hauteur par rapport au fond est H_{obs} . Pour chaque profondeur z , elle est calculée selon la loi suivante :

$$E_{min_{fd}} = E_{min_{fd_{max}}} \cdot \left(1 - \tanh \frac{z - H_{obs}}{2 \cdot H_{trans}}\right) + \left(1 - \left(1 - \tanh \frac{z - H_{obs}}{2 \cdot H_{trans}}\right)\right) \cdot E_{t_{min}} \quad (5.16)$$

$E_{min_{fd_{max}}}$, l’énergie cinétique maximum imposée et H_{trans} la hauteur de transition entre la hauteur de l’obstacle et la hauteur à laquelle $E_{min_{fd}}$ est égale à $E_{t_{min}}$.

5.2.1.4 Discrétisation temporelle du modèle

Le schéma de discrétisation temporel est un schéma explicite à l’ordre 2 de type ”Leap–frog” ou Saute–Mouton. Le calcul de la valeur d’une variable X au temps $(t + 1)$ nécessite la connaissance de la variable aux temps (t) et $(t - 1)$:

$$X^{t+1} = X^{t-1} + 2\Delta t \cdot f^n(X^t) \quad (5.17)$$

avec Δt , le pas de temps qui est de 240 secondes dans le cas de cette étude.

Cependant, avec ce schéma, les solutions paires et impaires peuvent diverger entre deux pas de temps consécutifs. Pour éviter ce problème, le modèle comporte un filtre d'Asselin diffusif appelé à chaque pas de temps (Asselin, 1972). Il donne la valeur corrigée :

$$X_S^t = X^t + \frac{\alpha}{2}(X^{t+1} - 2X^t + X^{t-1}) \quad (5.18)$$

où α est le coefficient du filtre d'Asselin.

5.2.1.5 Les conditions aux limites

À la surface libre

Les conditions aux limites à cette frontière s'écrivent en $z = \eta$:

- La tension de surface τ_{sx} selon l'axe Ox est donnée par :

$$\tau_{sx} = \rho_0 \nu_t \frac{\partial u}{\partial z} \quad (5.19)$$

- Le coefficient de diffusivité turbulente :

$$K_V = \frac{\|\vec{\tau}_s\|}{\rho_0 \sqrt{c_\epsilon c_k}} \quad (5.20)$$

- et le gradient de température T :

$$E_t \frac{\partial T}{\partial z} = Q_e + Q_s + Q_l + (1 - T_r)Q_c \quad (5.21)$$

La tension de surface $\vec{\tau}_s$ est calculée à partir de la masse volumique de l'air ($\rho_{0air} = 1.226 \text{ kg.m}^{-3}$), de la vitesse du vent \vec{V}_{vent} et C_D , le coefficient de traînée :

$$\vec{\tau}_s = \rho_{0air} C_D \|\vec{V}_{vent}\| \vec{V}_{vent} \quad (5.22)$$

Les flux de chaleur qui interviennent dans le bilan de chaleur à la surface (eq. 5.21) sont le flux de chaleur sensible Q_s , le flux de chaleur latente Q_e , le flux radiatif dans les courtes longueurs d'ondes Q_c et le flux radiatif dans les grandes longueurs d'onde Q_l . Ils sont calculés à partir de la température de surface calculée par SYMPHONIE, du coefficient de transmission $T_r = 0.31$ pour Q_c et les paramètres atmosphériques suivant :

- le vent à 10 m d'altitude
- la température potentielle de l'air à 2 m
- l'humidité relative de l'air à 2 m
- et la pression atmosphérique au niveau de la mer

Les données de vent que nous avons utilisées sont les vitesses du vent mesurées à une altitude de 10 m à Kourou par Météo France. Ces vitesses de vent ont été comparées aux mesures réalisées sur le site du barrage de Petit-Saut depuis août 2003. Les mesures journalières de Kourou se sont avérées 3.3 fois plus élevées en moyenne que celles de la

station météorologique du barrage. Toutes les données de Kourou ont donc été divisées par ce facteur. La température potentielle est déduite de la température mesurée et de la pression atmosphérique. L'humidité spécifique est calculée à partir de l'humidité relative, de la température et de la pression atmosphérique. Le flux infra-rouge incident est calculé à partir de la température de l'air, du couvert nuageux (déduit de la pluviométrie à Petit-Saut) et de l'humidité relative.

Au fond

Les conditions aux limites au fond s'écrivent en $z = -H$:

- La tension au fond τ_{s_x} selon l'axe Ox est donnée par :

$$\tau_{b_x} = \rho_0 \nu_t \frac{\partial u}{\partial z} \quad (5.23)$$

- et le coefficient de diffusivité turbulente verticale :

$$\rho_0 K_V \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right) = 0 \quad (5.24)$$

La tension de cisaillement sur le fond $\vec{\tau}_b$ est paramétrée par :

$$\vec{\tau}_b = \rho_0 C_D u_b \quad (5.25)$$

La vitesse est prise au premier niveau au dessus du fond à une profondeur z_1 . C_D est le coefficient de traînée de type Chézy, donné en fonction de la longueur de rugosité $z_0 = 0.01$ m et la constante de von Karman κ par une loi logarithmique :

$$C_D = \left(\frac{\kappa}{\log \frac{z_1}{z_0}} \right)^2 \quad (5.26)$$

Ces relations sont obtenues en considérant que le courant suit un profil logarithmique au voisinage du fond.

La longueur de rugosité z_0 caractérise l'intensité du frottement en fonction des propriétés physiques du fond du plan d'eau modélisé.

Aux frontières latérales

- À l'amont :
 - les vitesses de courant sont forcées par la section des rivières et les débits entrants (figure 5.1). Sur la verticale, le profil de courant est de type logarithmique.
 - la température de l'eau des fleuves est considérée comme constante tout au long de l'année, $T = 24.7^\circ \text{C}$. Cette valeur correspond à la moyenne des mesures réalisées dans le Sinnamary en amont du lac au cours des campagnes de mai et décembre 2003.
- À l'aval :

- les vitesses de courant suivent un profil logarithmique et sont forcées par la section des turbines et le débit sortant (figure 5.1).
- la température de l’eau qui passe à travers les turbines est calculée par le modèle.

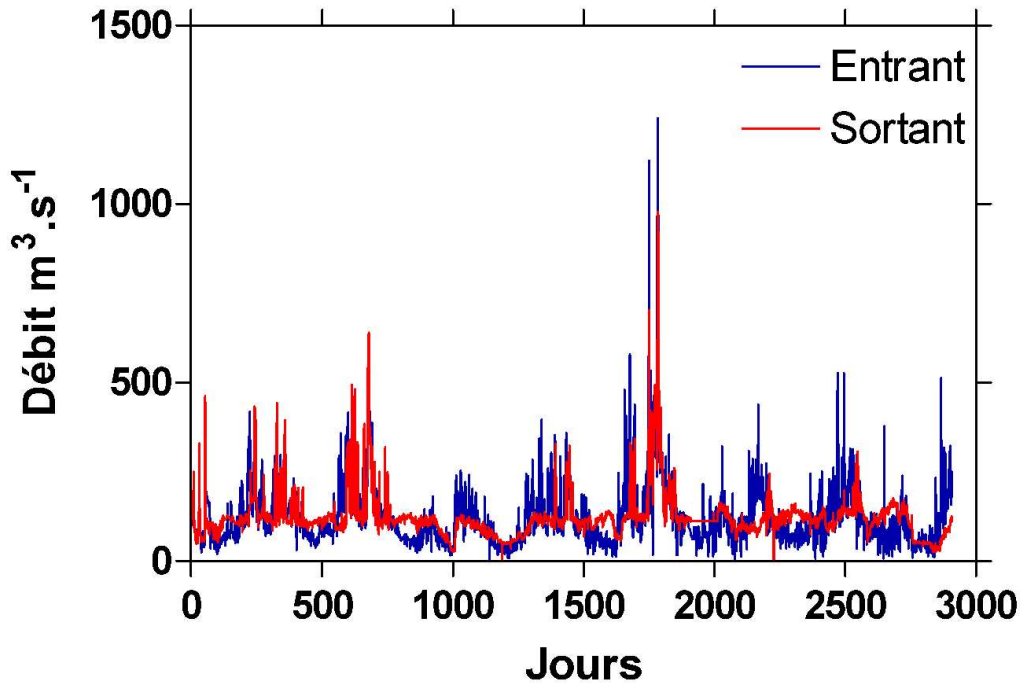


FIG. 5.1 – Débits entrant et sortant du réservoir de Petit-Saut.

5.2.1.6 La grille

Le modèle SYMPHONIE 2D n’a pas la finesse requise pour représenter la réalité complexe de la bathymétrie du barrage de Petit-Saut (figure 5.2). Nous avons donc utilisé ce code dans une version 2D avec une grille simplifiée. Pour la construction de cette grille, nous nous sommes imposés certaines contraintes pour s’approcher au plus de la réalité. Nous avons respecté :

- le volume du réservoir (3.5 km³)
- les profondeurs à la limite amont du reservoir (-10 m) et en amont du barrage (-35 m). Entre ces deux extrémités, la profondeur croit linéairement (figure 5.3)
- le temps de résidence des eaux entre les points sources (les fleuves) et les turbines. Ce facteur est important pour la reproduction des profils de température et de concentrations des composés
- la présence d’une pré-digue de 20 m de haut en amont des turbines (200 m) (figure 5.3), celle-ci ayant été construite pour que les eaux passant à travers les turbines ne

soient pas uniquement prélevées au fond et qu'elles contiennent de l'oxygène. Cette pré-digue va donc influencer la courantologie et le mélange sur la verticale en amont des turbines.

- Le diamètre (10 m) et la position (10 m au dessus du fond) de la prise d'eau (figure 5.3) qui vont également influencer sur les vitesses de courant et le mélange vertical.

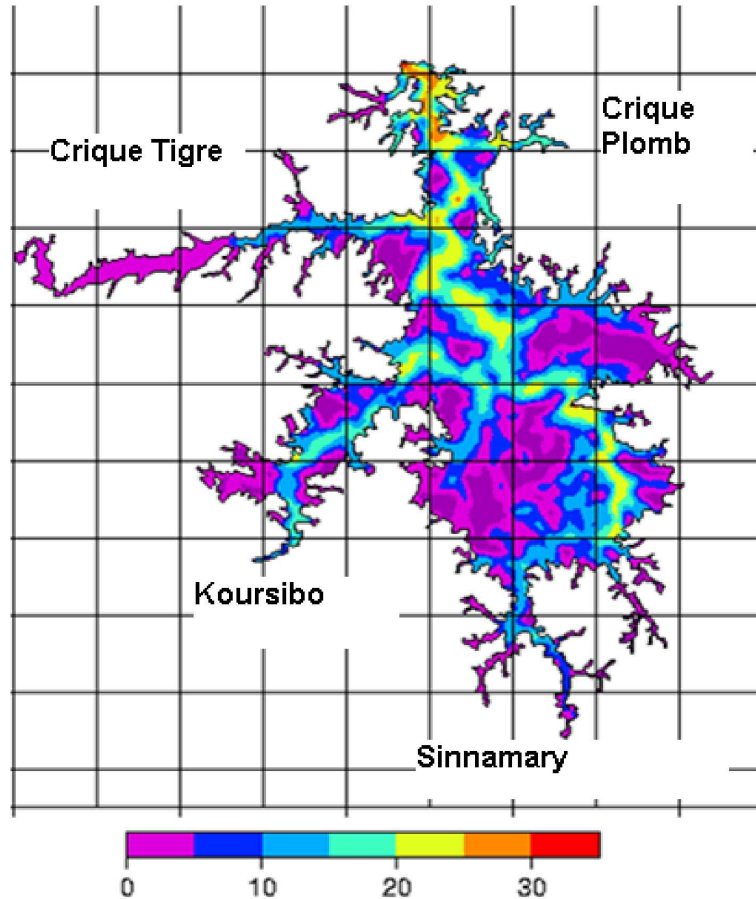


FIG. 5.2 – Modèle numérique de terrain du réservoir de Petit-Saut. La bathymétrie (en mètre) est donnée par l'échelle de couleurs.

Ces contraintes nous ont amené à construire un ensemble de 4 canaux interconnectés (figure 5.3) qui représentent :

- l'ancien lit du fleuve Sinnamary (chenal principal)
- la rivière Koursibo
- la Crique Tigre
- la Crique Plomb

Le réservoir mesure 100 km de long. La résolution horizontale de la grille est prise constante et égale à 700 m pour les 148 niveaux horizontaux du chenal principal. La résolution est identique pour les affluents. La résolution des équations s'effectue par la

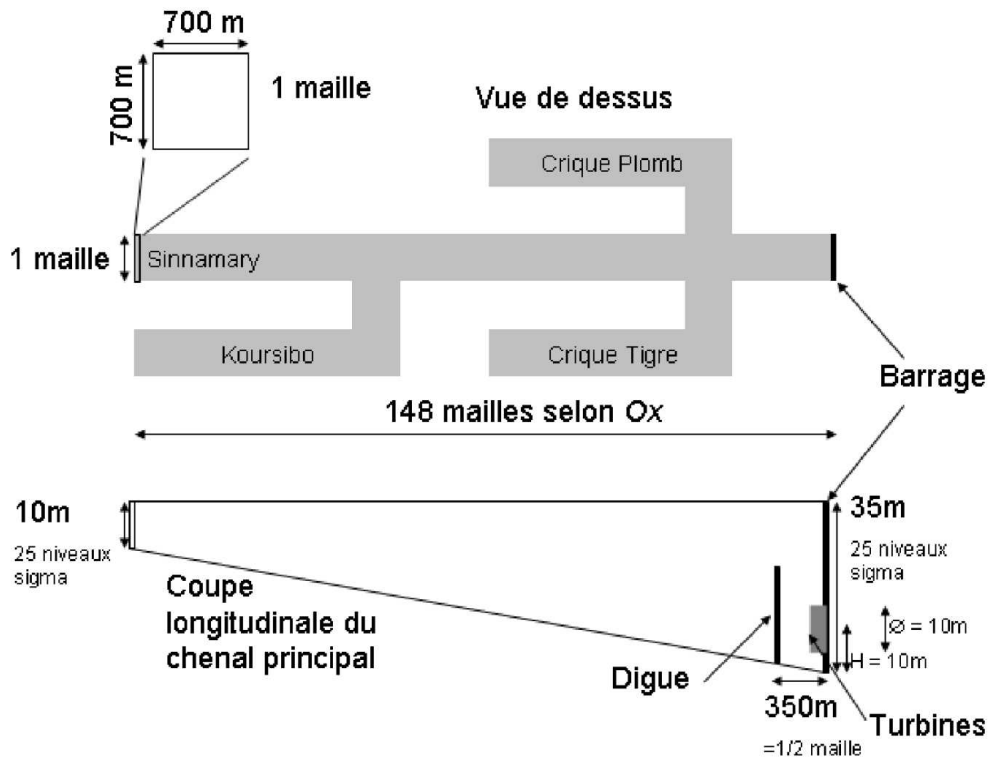


FIG. 5.3 – Grille utilisée pour la modélisation du réservoir de Petit-Saut.

méthode des différences finies dans ce maillage régulier.

Le positionnement de ces différents affluents le long du chenal principal selon l'axe Ox est proportionnel à la distance réelle entre la confluence de ces affluents et le barrage. Les débits entrants par chacune des rivières correspondent au pourcentage de leur contribution respective aux apports totaux en eaux dans le réservoir, soit 40% par le Sinnamary, 36% par le Coursibo, 8.5% par la Crique Tigre et 5% par la Crique Plomb. Les apports par la pluie (10% des apports totaux; Gosse et al., 1998) sont ajoutés dans les apports par les fleuves. La pré-digue n'a pu être située à 200 m en amont des turbines compte tenu de la résolution horizontale mais elle est placée au centre de la première maille en amont du barrage soit 350 m.

Les variables sont définies sur une grille de type C étagée (Arakawa et Suarez, 1983). Sur la verticale, le modèle utilise la coordonnée sigma (σ). Le passage de la coordonnée z à la coordonnée σ au point d'indice (i, j, k) est donné par :

$$\sigma(i, j, k) = \frac{z(i, j, k) + H(i, j)}{\eta(i, j) + H(i, j)} \quad (5.27)$$

tel que σ vaut 1 en surface et 0 au fond.

L'avantage de cette coordonnée réside dans la possibilité de suivre la bathymétrie, tout en gardant, dans notre cas, une bonne résolution en surface et au fond, proportionnellement à l'épaisseur de la colonne d'eau. Le modèle utilise 24 niveaux de coordonnées σ . La résolution verticale varie ainsi de 0.4 à 1.5 m de l'amont vers l'aval du réservoir.

5.2.2 Modèle biogéochimique

Le modèle 2D présenté ci-dessus a été couplé aux modules biogéochimiques permettant de décrire la dynamique de l'O₂, du CO₂ et du CH₄. Les termes sources et puits s'appuient sur les cinétiques des processus qui ont été présentées au chapitre 4. Les flux benthiques de CO₂ et de CH₄ sont déduits des résultats obtenus par les incubations de sols et de végétaux en conditions anoxiques (Section 4.2). Ce sont les seules sources de CO₂ et de CH₄ avec les apports par les fleuves et les rivières. Cette hypothèse est justifiée par le fait que la dégradation de la MO des sols et des végétaux suffit à expliquer les émissions de CO₂ et de CH₄ par le barrage (Section 4.2). L'oxydation aérobie du CH₄ en CO₂ est décrite par les cinétiques déterminées sur le site (Section 4.3). Les flux à l'interface air-eau dépendent du coefficient d'échange déterminé à la surface du lac de Petit-Saut (Section 4.4). Pour la photosynthèse et la respiration des organismes autotrophes, nous avons utilisé les données de chlorophylle-a de Vaquer et al. (1997) et Collos et al. (2001). Pour la respiration hétérotrophe, nous avons considéré les activités bactériennes déterminées par Dumestre (1998) et les Demandes Biologiques en Oxygène (DBO) mesurées par le laboratoire HYDRECO. Dans ce modèle biogéochimique, le CO₂ est considéré comme un gaz libre et indépendamment du pH, du carbone inorganique dissous (DIC) et de l'alkalinité. Cette simplification est motivée par le fait que le pH dans l'hypolimnion est constant (5.5 environ) malgré la présence de réactions d'oxydo-réduction qui modifient le pH du système. L'hypolimnion n'est donc pas tamponné par le système DIC-Alkalinité mais plus probablement par les acides organiques (humiques et fulviques) dont on ne connaît pas les constantes de dissociation.

Nous nous sommes limités à un nombre restreint de paramètres et à des formulations simplifiées pour décrire les processus biogéochimiques majeurs pour éviter une sur-paramétrisation du modèle par rapport aux données disponibles décrivant le système.

5.2.2.1 Transport des composés biogéochimiques

La variation des concentrations C dans le temps et l'espace est définie par l'équation suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial uC}{\partial x} + \frac{\partial wC}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left[K_V \frac{\partial C}{\partial z} \right] - PUITES + SOURCES \quad (5.28)$$

avec K_V la diffusivité verticale turbulente.

La résolution de l'équation est effectuée par la méthode des différence finies selon un schéma "Upwind". Les termes *SOURCES* (production de CH_4 , CO_2 et O_2) et *PUITS* (consommation du CH_4 , CO_2 et de l' O_2) sont détaillés plus bas.

5.2.2.2 Les flux benthiques

Les flux benthiques J de CO_2 et de CH_4 sont calculés par la première loi de Fick :

$$J = \phi D_s \frac{\partial C}{\partial z} \quad (5.29)$$

avec ϕ la porosité du sédiment, D_s la diffusivité moléculaire, $\frac{\partial C}{\partial z}$ le gradient de concentration entre l'eau (C_{eau}) et le sédiment (C_{sed}).

Les concentrations dans l'eau sont celles calculées par le modèle à l'instant t. Les concentrations dans le sédiment sont estimées à partir des concentrations dans les sédiments et du flux benthique au pas de temps précédent et la production instantanée par la relation suivante :

$$C_{sed_t} = C_{sed_{t-1}} - \frac{J_{t-1}}{\partial z} \Delta t + \frac{Prod_{t-1}}{h_{sol} \phi} \Delta t \quad (5.30)$$

avec $Prod$, la vitesse de production de CH_4 et de CO_2 et h_{sol} l'épaisseur de sol considéré comme active pour la production des gaz.

Le terme de production par unité de temps est estimé par les cinétiques définies à la section 4.2 représenté par la relation :

$$Prod_t = (Q_{SM_t} V_{SM} + Q_{SO_t} V_{SO} + Q_{veg_t} V_{veg}) \quad (5.31)$$

avec Q_{SM} , Q_{SO} et Q_{veg} les densités de carbone du sol minéral, du sol organique et des végétaux restant à chaque pas de temps, respectivement. V_{SM} , V_{SO} et V_{veg} sont les vitesses de production de CH_4 et de CO_2 par les différentes fractions du stock de MO envoyées.

Les quantités de MO de chaque partie du stock restant au temps t (Q_t) sont calculées à chaque pas de temps par :

$$Q_t = Q_{t-1} - (V_{CH_4} + V_{CO_2}) Q_{t-1} \Delta t \quad (5.32)$$

avec Q les densités de carbone des stocks de SM , SO et veg et, V_{CH_4} et V_{CO_2} les vitesses de production de CH_4 et CO_2 , respectivement, par les différentes parties du stock.

Des quantités non négligeables de CH_4 sont émises par ébullition (section 3.3). Pour ce gaz, les flux ébullitifs à l'instant t déterminés dans la section 3.3 par extrapolation entre les mesures (figure 3.14) sont retranchés (après intégration sur h_{sol}) à la concentration $C_{sed_{CH_4}}$ dans l'équation 5.30.

Lorsque l'oxygène atteint le sédiment, il est consommé selon la relation :

$$DOS = -DOS_{max} \theta_{DOS}^{T-T_{REF}} \frac{C_{O_2}}{C_{O_2} K_{DOS}} \quad (5.33)$$

avec DOS la demande en O_2 du sédiment, DOS_{max} la vitesse maximale de consommation de l' O_2 par le sédiment, θ le facteur de température pour la demande benthique à $T_{REF} = 20^\circ C$.

5.2.2.3 L'oxydation du CH_4

L'oxydation aérobie du CH_4 correspond à un processus puit pour le CH_4 et l'oxygène et un processus source pour le CO_2 (équation 1.1). La stoechiométrie de cette réaction correspond à la consommation d'une mole de CH_4 et de deux moles d' O_2 et à la formation d'une mole de CO_2 . Des mesures de croissance bactérienne ont montré qu'environ 50% du carbone est en fait intégré à la biomasse (Bastviken et al., 2003) et n'est pas émis sous forme de CO_2 et que 1.8 moles d' O_2 sont consommées pour une mole de CH_4 oxydée. Dans le cadre de cette étude, ce sont ces rapports que nous avons utilisés. La vitesse d'oxydation du CH_4 est calculée selon la relation de Michaëlis–Menten :

$$OXI_{CH_4} = \frac{V_{max} \cdot C_{CH_4}}{C_{CH_4} + K_{m_{CH_4}}} \frac{C_{O_2}}{K_{m_{O_2}} + C_{O_2}} \cdot I(z) \quad (5.34)$$

avec V_{max} et $K_{m_{CH_4}}$, respectivement la vitesse maximale d'oxydation et la constante de demi-saturation pour l'oxydation du CH_4 déterminées expérimentalement sur le site (Section 4.3). C_{CH_4} et C_{O_2} sont respectivement les concentrations en CH_4 et O_2 dans la colonne d'eau et $K_{m_{O_2}}$ est la constante de demi-saturation en O_2 pour l'oxydation du CH_4 . $I(z)$ est la fonction d'inhibition des méthanotrophes par la lumière (figure 5.4).

Comme l'ont montré Dumestre et al. (1999), l'oxydation du CH_4 est inhibée par de trop fortes luminosités. Les mesures de pénétration de la lumière dans la colonne d'eau au disque de Secchi sont relativement constantes tout au long d'une année et d'une année sur l'autre (Dumestre et al., 1999). Nous avons donc considéré le profil d'inhibition (figure 5.4) constant dans le temps depuis la surface jusqu'à -6 m de profondeur.

5.2.2.4 Photosynthèse et respiration

La photosynthèse et la respiration autotrophique

L'intensité de la photosynthèse ($Phot$) est calculée par l'équation suivante :

$$Phot = Phot_{max} \cdot Chloa_{moy} \cdot \frac{PAR_z}{PAR_{opt}} \cdot \exp\left(\frac{1 - PAR_z}{PAR_{opt} \cdot \theta^{T-T_{ref}}}\right) \cdot \frac{C_{CO_2}}{C_{CO_2} + K_{CO_2}} \quad (5.35)$$

avec $Phot_{max}$ l'intensité maximale de la photosynthèse, $Chloa_{moy}$ la concentration moyenne en chlorophylle a, PAR_z les radiations lumineuses actives pour la photosynthèse, PAR_{opt} le PAR optimal à $20^\circ C$, $\theta^{T-T_{ref}}$ le facteur de température et $T_{ref} = 20^\circ C$, C_{CO_2} la concentration en CO_2 et K_{CO_2} la constante de demi-saturation en CO_2 pour la photosynthèse.

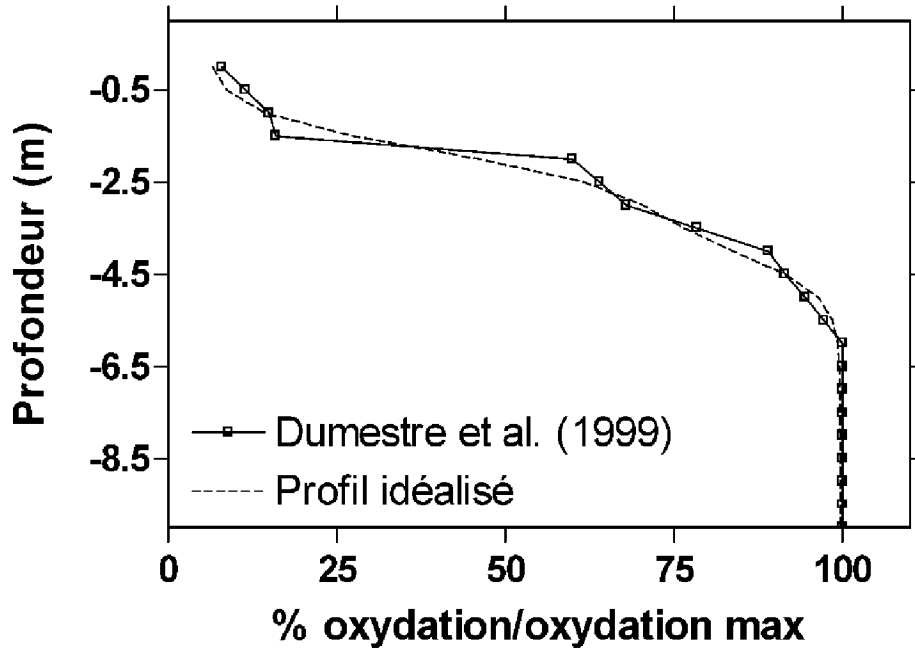


FIG. 5.4 – Profil vertical du pourcentage de l’oxydation *in situ* par rapport à l’oxydation totale du CH_4 du fait de l’inhibition de l’activité méthanotrophique par la lumière (Dumestre et al., 1999). Le profil en pointillé correspond à la fonction d’inhibition par la lumière, $I(z)$, utilisée dans le modèle développé.

Les radiations actives pour la photosynthèse correspondent à 45% des radiations solaires incidentes (courtes longueurs d’ondes) et sont définies comme suit :

$$PAR_z = 0.45 \cdot Q_c \cdot \exp(\eta_{LUM} \cdot (z - z_0)) \cdot 2 \sin(\pi t) \quad (5.36)$$

avec Q_c le flux solaire incident, η_{LUM} le coefficient d’extinction de la lumière, z la profondeur depuis la surface libre du plan d’eau z_0 . La fonction ” $2 \sin(\pi t)$ ” permet de générer un cycle jour–nuit à partir du flux solaire journalier moyen ce qui permet de limiter la photosynthèse à 12 heures par jour.

La respiration autotrophique (respiration du phytoplancton) (R_A) est représentée par :

$$R_A = R_{A_{max}} \cdot Chloa_{moy} \cdot \theta^{T-T_{ref}} \cdot \frac{C_{O_2}}{C_{O_2} + K_{O_2}} \quad (5.37)$$

avec $R_{A_{max}}$ la vitesse maximale de respiration du phytoplancton, θ le facteur de température et $T_{ref} = 20^\circ \text{C}$ et K_{O_2} la constante de demi-saturation en O_2 pour la R_A .

La respiration hétérotrophique

La respiration hétérotrophique (R_H) est formulée comme suit :

$$R_H = R_{H_{max}} \cdot \theta^{T-T_{ref}} \cdot \frac{C_{O_2}}{C_{O_2} + K_{O_2}} \quad (5.38)$$

avec $R_{H_{max}}$ la respiration hétérotrophique maximale estimée à partir des mesures de Demande Biologique en oxygène (DBO) réalisées par la laboratoire HYDRECO et des productions bactériennes mesurées par Dumestre (1998) et θ le facteur de température pour $T_{ref} = 20^\circ \text{C}$.

5.2.2.5 Flux à l'interface air-eau

Les processus qui contrôlent les échanges gazeux entre les eaux de surface et l'atmosphère sont les suivants :

- le gradient de concentration entre l'air et l'eau de surface
- le coefficient d'échange pour un gaz à une température donnée

Le gradient de concentration entre l'air et l'eau correspond à la différence de concentration entre la concentration *in situ* (C_g) et la concentration que devrait avoir ce composé s'il était en équilibre avec la concentration atmosphérique (C_{geq}). Le flux diffusif F_{diff} est donné par la relation :

$$F_{diff} = k \cdot (C_g - C_{geq}) \quad (5.39)$$

Quand k est connu pour un composé à une température T ($k_{g_1 T_1}$), il peut être calculé pour un autre composé à une température T_2 ($k_{g_2 T_2}$) grâce au rapport des nombres de Schmidt (Jähne et al., 1987) :

$$\frac{k_{g_1 T_1}}{k_{g_2 T_2}} = \left\{ \frac{Sc_{g_1 T_1}}{Sc_{g_2 T_2}} \right\}^n \quad (5.40)$$

avec Sc le nombre de Schmidt. Le nombre de Schmidt correspond au rapport de la viscosité cinématique de l'eau sur la diffusivité moléculaire de l'élément considéré (Jähne et al., 1987). Il est alors déterminé pour un composé et une température de l'eau données (Wanninkhof, 1992). L'exposant n varie de 1 à -0.67 selon le processus dominant le phénomène de diffusion (Ledwell, 1984; Jähne et al., 1987). Le nombre de Schmidt est calculé pour le O_2 , le CH_4 et le CO_2 avec les équations suivantes (Wanninkhof, 1992) :

$$Sc_{CH_4} = 1897.8 - 114.28T + 3.2902T^2 - 0.039061T^3 \quad (5.41)$$

$$Sc_{CO_2} = 1911.1 - 118.11T + 3.4527T^2 - 0.04132T^3 \quad (5.42)$$

$$Sc_{O_2} = 1800.6 - 120.10T + 3.7818T^2 - 0.047608T^3 \quad (5.43)$$

avec T ($^\circ \text{C}$) la température de l'eau de surface.

Dans la section 4.4, nous avons déterminé la relation entre le k_{600} et le vent et la pluie. Le k_{600} est le coefficient d'échange normalisé pour un nombre de schmidt de 600 ce qui correspond au nombre de Schmidt pour le CO_2 à 20°C (Eq. 5.42). La combinaison de la relation du k_{600} avec le vent et la pluie (eq. 4.8), de l'équation de Jähne et al. (1987) (eq. 5.40) et des équations du nombre de Schmidt calculé à chaque pas de temps pour chaque

composé à la température de l'eau de surface elle-même calculée par le modèle permet de déterminer le coefficient d'échange et de calculer les flux diffusifs à chaque pas de temps. Tous les calculs sont réalisés avec $n = -2/3$ (eq. 5.41) puisque le vent moyen journalier (U_{10}) est toujours inférieur à 2 m.s^{-1} (Section 4.4). Les concentrations en CH_4 et CO_2 atmosphériques (pCH_4 et pCO_2) sont considérées égales à 1.8 et 380 ppm, respectivement. À partir de ces concentrations et de la température T de l'eau, les concentrations à l'équilibre dans les eaux de surface sont calculées avec :

– pour le CO_2 (Weiss, 1974) :

$$CO_{2_{eq}} = pCO_2 \exp\left(-60.2409 + 93.4517 \frac{100}{T} + 23.3585 \log \frac{100}{T} + 0.0047036 \frac{100}{T^2}\right) \quad (5.44)$$

– et pour le CH_4 (Yamamoto et al., 1976) :

$$CH_{4_{eq}} = pCH_4 \exp\left(-67.1962 + 99.1624 \frac{100}{T} + 27.9015 \log \frac{100}{T} - 0.0064603 \frac{100}{T^2}\right) \quad (5.45)$$

Pour l' O_2 , la concentration à l'équilibre est calculée par rapport à la température de l'eau calculée par le modèle et l'équation de Mortimer (1981) :

$$O_{2_{eq}} = (2234.3374(45.93 + T^{-1.31403})) \frac{1}{M_{O_2}} \quad (5.46)$$

avec M_{O_2} la masse molaire de l'oxygène.

5.2.2.6 Les conditions aux limites aux frontières latérales

Les concentrations en CH_4 , O_2 et CO_2 dans les fleuves sont peu variables quelque soit la saison (sèche ou humide) (section 3.3). Elles sont donc fixées à des valeurs constantes sur tout le cycle hydrologique : 225, 109 et $0.97 \mu\text{mol.L}^{-1}$ pour l' O_2 , le CO_2 et le CH_4 respectivement.

Les flux de CH_4 , O_2 et CO_2 passant par les turbines sont calculés par le modèle à partir des concentrations de l'eau transitant par les turbines et les débits turbinés.

5.2.3 Les conditions initiales

5.2.3.1 Initialisation du modèle hydrodynamique

À l'initialisation de la simulation, un profil vertical de température unique (figure 5.5) est imposé dans chaque maille quelle que soit la profondeur et la position de celle-ci par rapport au barrage et aux embouchures des affluents. Pour modéliser l'année 2001, le modèle est lancé au 01/01/2000 et initialisé avec un profil de température de décembre 1999 mesuré à la station de référence, Roche Génipa, située à 20 km du barrage. Les conditions de courants sont nulles à l'initialisation et les conditions de débits entrants et sortants et le forçage atmosphérique du 01/01/2000 sont appliquées au premier pas de temps.

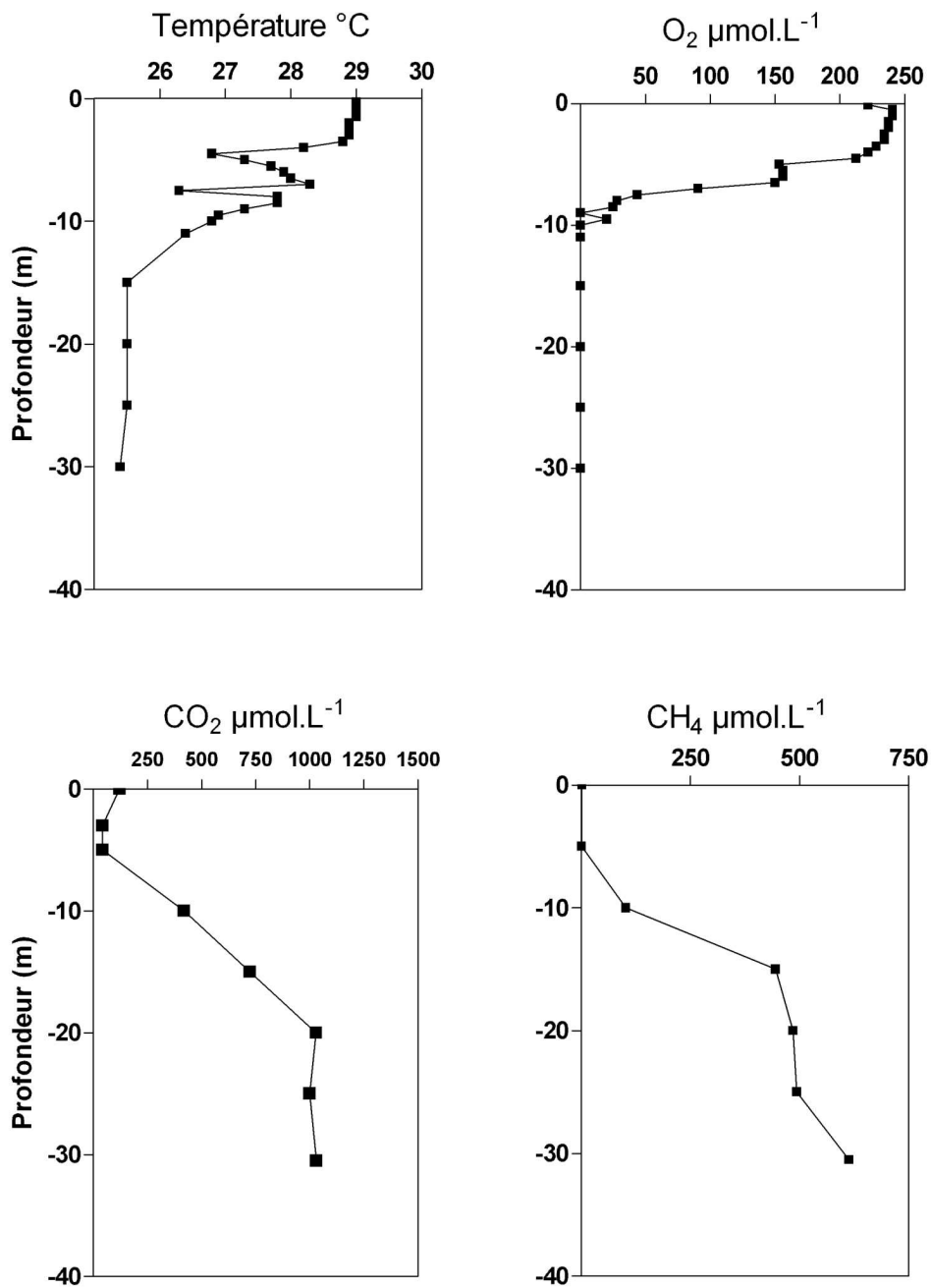


FIG. 5.5 – Profils verticaux de décembre 1999 en température (°C), O₂, CO₂ et CH₄ (μmol.L⁻¹) pour l'initialisation du modèle

Au bout de 6 mois, les conditions de courants se sont établies et les masses d'eau sont suffisamment mélangées comme le montre le profil mesuré de juillet 2000 et les profils simulés (figure 5.6). Les données de températures mesurées entre juillet et décembre 2000 à Roche Génipa sont alors utilisées pour caler le modèle qui sera validé sur l'année 2001 au point de grille situé à la même distance du barrage que la station Roche Génipa.

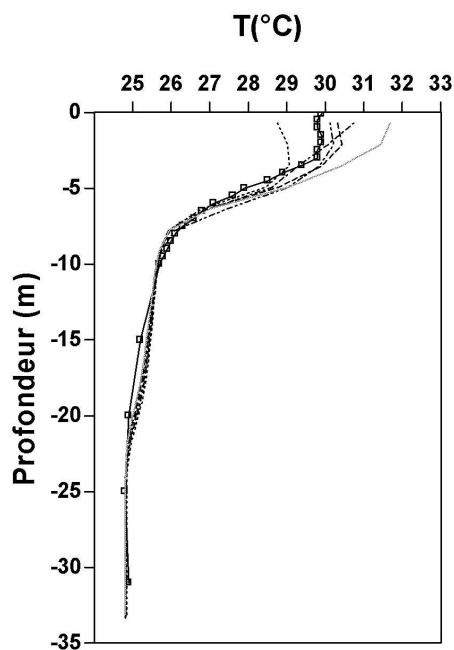


FIG. 5.6 – Profil vertical de température ($^{\circ}\text{C}$) de juillet 2000 après 6 mois de simulation. Le trait plein correspond aux données et les traits pointillés correspondent à une trois sorties hebdomadaires par le modèle pour le mois de juillet 2000.

5.2.3.2 Initialisation du modèle biogéochimique

L'initialisation des profils verticaux dans la colonne d'eau des trois gaz modélisés (O_2 , CO_2 et CH_4) est réalisé de la même façon que l'initialisation pour la température : un profil unique est appliqué dans chaque maille. Les profils choisis sont également ceux de décembre 1999 mesurés à Roche Génipa (figure 5.5).

Dans les sédiments, les concentrations en CH_4 et en CO_2 sont initialisées à 10 et 20 fois la valeur du niveau σ le plus profond pour le CH_4 et le CO_2 respectivement. Ces valeurs correspondent aux concentrations dans le sédiment obtenue après 2 ans de simulation au terme desquelles l'équilibre entre le sédiment et l'eau surnageante est établi et permettent d'obtenir des flux benthiques réalistes. Les stocks de carbone organique des sols (Q_{SO} et Q_{SM}) et de végétaux (Q_{veg}) disponibles sont initialisés aux valeurs que nous avons déterminées à partir des résultats obtenus à la section 4.2 (figure 4.7) soit 7145, 807 et 25

$\text{gC}\cdot\text{m}^{-2}$ pour Q_{SO} , Q_{SM} et Q_{veg} respectivement. Les vitesses de production de CH_4 et de CO_2 sont celles déterminées par les incubations (section 4.2, tableau 4.2).

5.3 Résultats et discussion

5.3.1 Calage du modèle

5.3.1.1 Modèle hydrodynamique

Le calage et la validation du modèle hydrodynamique est réalisé à partir des profils verticaux de température mesurés à Roche Génipa. La reproduction de la stratification thermique du lac est un paramètre déterminant pour la modélisation couplée hydrodynamique–biogéochimie. En effet, la diffusivité verticale turbulente K_V dont résulte la stratification thermique (section 5.2.1.3) est le paramètre qui détermine les échanges verticaux des composés biogéochimiques dans la colonne d'eau (eq. 5.28).

Le schéma de turbulence utilisé dans SYMPHONIE 2D a été mis au point en milieu océanique et nécessite quelques ajustements pour une application en milieu lacustre. Il existe trois paramètres empiriques dans le schéma de turbulence qui vont être utilisés pour ajuster les profils verticaux de température modélisés aux mesures : c_k , c_ϵ et $E_{t_{min}}$ (section 5.2.1.3). Les profils de température sont bien reproduits (figure 5.7) pour $E_{t_{min}} = 10^{-6}$ qui est la valeur déterminée par Gaspar et al. (1990) pour l'océan et qui correspond aux valeurs minimales typiquement rencontrées en milieu lacustre (Imboden and Wüest, 1995 ; Peretyazhko et al., 2005). Ce seuil minimum correspond à environ 10 fois la diffusion moléculaire. Les valeurs des constantes empiriques sont très différentes de celles déterminées par Gaspar et al. (1990) pour l'océan. Pour le lac de Petit–Saut, elles ont été ajustées de manière à réduire les diffusivités horizontales et verticales : c_k a été divisé par 10 (0.009 contre 0.1 dans l'océan) et c_ϵ a été multiplié par 6.6 (4.65 contre 0.7 dans l'océan) (voir eq. 5.10 et 5.13).

5.3.1.2 Modèle biogéochimique

Les résultats du modèle biogéochimique ont été calibrés sur la même période que le modèle hydrodynamique. Les valeurs des paramètres utilisés sont regroupées dans le tableau 5.1.

Les paramètres concernant la production dans les sédiments et l'oxydation du CH_4 ont été détaillés dans les sections 4.2 et 4.3. Pour les échanges atmosphériques, nous avons utilisé la relation déterminée dans la section 4.4 et les paramètres détaillés dans la section 5.2.2.5.

Pour la photosynthèse, nous avons pris une valeur pour $Chloa_{moy}$ comprise dans la gamme de concentration donnée par Vaquer et al. (1997) et aussi proche que possible des résultats de deux études plus récentes des pigments chlorophylliens sur le barrage de Petit–Saut (Collos et al., 2001 ; de Junet et al., Annexe B). Pour la R_H , nous avons considéré une

Variable	Valeur	Référence
ϕ	0.7	Cette étude
h_{sol}	1m	ajusté
D_{sCO_2}	2.3 m ² .s ⁻¹	Devol et al. (1988)
D_{sCH_4}	1.9 m ² .s ⁻¹	Crill et al. (1988)
Q_{SO}	807 gC.m ⁻²	Cette étude
Q_{SM}	7145 gC.m ⁻²	Cette étude
Q_{veg}	25 gC.m ⁻²	Cette étude
$V_{SO_{CO_2}}$	12.47 10 ⁻² nmol.gC.s ⁻¹	Cette étude
$V_{SM_{CO_2}}$	12.47 10 ⁻² nmol.gC.s ⁻¹	Cette étude
$V_{veg_{CO_2}}$	98.57 10 ⁻² nmol.gC.s ⁻¹	Cette étude
$V_{SO_{CH_4}}$	6.24 10 ⁻² nmol.gC.s ⁻¹	Cette étude
$V_{SM_{CH_4}}$	6.24 10 ⁻² nmol.gC.s ⁻¹	Cette étude
$V_{veg_{CH_4}}$	51.52 10 ⁻² nmol.gC.s ⁻¹	Cette étude
DOS_{max}	100mgO ₂ .m ² .j ⁻¹	Joehnk et Umlauf (2001)
θ_{DOS}	1.065	Joehnk et Umlauf (2001)
K_{mCH_4}	280μmol.L ⁻¹ .h ⁻¹	Cette étude
V_{maxCH_4}	80μmol.L ⁻¹	Cette étude
K_{mO_2}	20μmol.L ⁻¹ .h ⁻¹	Lidstrom et Somers (1984)
$Phot_{max}$	0.37 mgO ₂ .μgChloa ⁻¹ .j ⁻¹	Vaquer et al. (1997)
$Chloa_{moy}$	17 μgChloa ⁻¹ .L ⁻¹	Vaquer et al. (1997)
O_2/CO_2	1.5	Ajusté
R_A	0.04 mgO ₂ .μgChloa ⁻¹ .j ⁻¹	ajusté
R_H	220 nmolO ₂ .m ⁻³ .s ⁻¹	Ajusté
K_{O_2}	0.5 nmol.m ⁻³	Ajusté
θ	1.036	Schladow et Hamilton, 1996

TAB. 5.1 – Valeurs des paramètres utilisés pour le modèle biogéochimique

valeur moyenne comprise entre les mesures de DBO réalisées par le Laboratoire HYDRECO et les études de croissance bactérienne de Dumestre (1998).

5.3.2 Discussion

5.3.2.1 Stratification thermique

Pour l'année 2001, les températures de surface mesurées varient de 28 °C à 32 °C en saison humide (Janvier–Février et Mai–Juillet) et sèche (Mars–Avril et Aout–Décembre) respectivement (figure 5.7). Au fond, les écart de températures entre les deux saisons sont beaucoup plus réduits : 25 °C en saison humide et 25.5 °C en saison sèche respectivement (figure 5.7). La profondeur de la thermocline (gradient de température et donc de densité maximum entre deux niveaux) varie de 5 à 8 mètres entre la saison sèche et la saison humide respectivement. Tout au long de l'année, le gradient de température est de 1 °C.m⁻¹. La

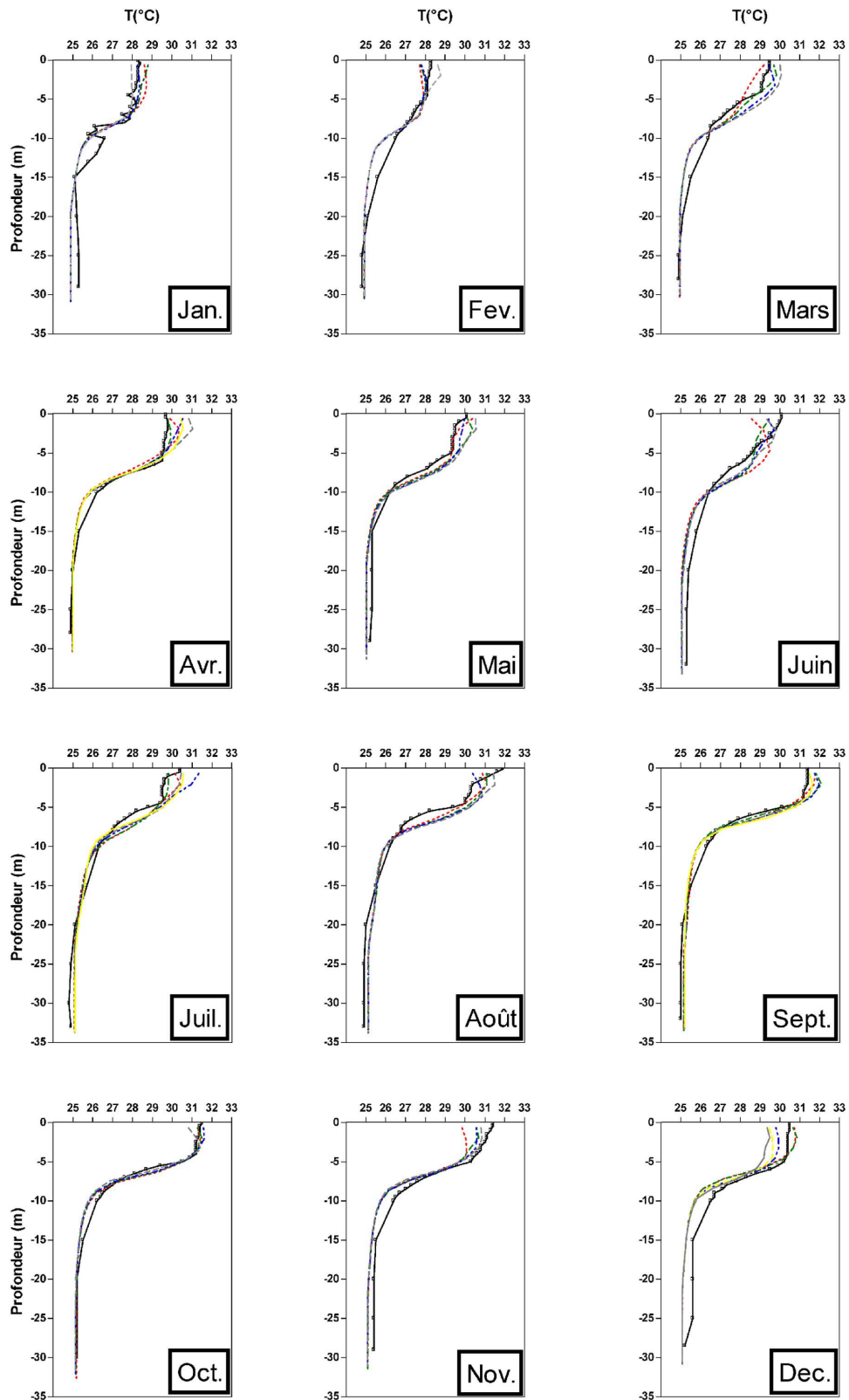


FIG. 5.7 – Profils de température mesurés (en noir) et modélisés (en couleur) pour l'année 2001. Chaque profil en couleur correspond à une sortie hebdomadaire.

plus grande profondeur de la thermocline en saison humide s'explique (1) par les débits plus importants des affluents et (2) par les pluies intenses ce qui génèrent de la turbulence et qui augmente le mélange sur la verticale par convection libre. La pluie étant plus froide que l'eau de surface, les périodes de pluie conduisent à une érosion de la stratification verticale. Ces phénomènes de déstratification ont déjà été observés sur des échelles de temps courtes sur le lac de Petit-Saut. Ils sont à l'origine de très fortes augmentations de concentration de CH_4 et de CO_2 dans les eaux de surface du lac (Abril et al., 2006 ; Annexe A). En saison sèche, les gradients de température sont beaucoup plus forts du fait d'un ensoleillement plus important et d'apport en eau plus faible.

Les résultats du modèle sur la figure 5.7 correspondent à une sortie par semaine (tous les 7 jours). Les variations saisonnières de température en surface et au fond sont parfaitement reproduites par le modèle hydrodynamique (figure 5.7). Par contre, en saison des pluies, la stratification thermique issue du modèle est en général trop importante (profils de février, mai et juin sur figure 5.7). Ceci est probablement dû au fait que les apports en eau par la pluie sont intégrés dans le débit entrant des affluents et que introduit de cette manière, ils ne génèrent pas un mélange vertical suffisant. De plus, à Petit-Saut, les fortes pluies sont généralement accompagnées de vents violents (jusqu'à 11 m.s^{-1} pendant quelques minutes) qui favorisent également la déstratification. Ces phénomènes dont la fréquence peut être importante en saison humide sont atténués par l'utilisation d'un vent moyen journalier.

En conclusion, on peut considérer que sur une année complète la stratification thermique est bien représentée. En effet, l'écart absolu de température sur les trois premiers mètres entre les valeurs mesurées et le profil moyen mensuel calculé à partir des sorties hebdomadaires du modèle est de $0.3 \text{ }^\circ\text{C}$ (0.0–0.7). Au niveau de la thermocline (entre 4.5 et 10 m), l'écart absolu est de $0.4 \text{ }^\circ\text{C}$ (0.1–0.9) et au fond (les 10 derniers mètres) il est de $0.2 \text{ }^\circ\text{C}$ (0.0–0.4). Compte tenu de la simplification de la circulation inhérente à la simplification de la grille bathymétrique et de la prise en compte d'un forçage journalier moyen, les écarts sont tout à fait acceptables.

5.3.2.2 Stratification biogéochimique

La répartition verticale des trois gaz modélisés dépend de la stratification thermique et de ses variations saisonnières. En saison humide, le mélange vertical est plus important et les échanges gazeux sont favorisés par des vitesses de vent et une pluviométrie plus forte qu'en saison sèche (voir section 4.4).

De plus, les concentrations des trois gaz sont inter-dépendantes. Trois processus vont modifier à la fois les concentrations et la répartition des composés sur la verticale :

- la photosynthèse produit de l' O_2 et consomme du CO_2 (figure 1.6)
- la respiration (R_A et R_H) consomme de l' O_2 et produit du CO_2 (figure 1.6)
- l'oxydation du CH_4 est un processus qui consomme de l' O_2 et produit du CO_2 (section 1.3.1.2)

L'oxygène

Les concentrations de surface mesurées à Roche Génipa pendant l'année 2001 varient de 200 à 270 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ sans tendance saisonnière particulière (figure 5.8). Elle sont légèrement plus élevées en février et juin qui correspondent aux deux mois pendant lesquels la pluviométrie est très importante. L'influence des blooms phytoplanctoniques qui ont lieu en saison sèche (mars et octobre-novembre, Vaquer et al. (1997)) n'est pas observée sur les concentrations. Les variations saisonnières des concentrations en O_2 sont en fait masquées par des phénomènes saisonniers qui se compensent : en saison sèche, l'oxygène est produit par photosynthèse et une large part est consommée par les fortes cinétiques d'oxydation de CH_4 induites par la présence de grandes quantités de CH_4 (voir section 4.3) ; en saison humide, la production primaire est faible mais les conditions météorologiques favorisent les échanges gazeux avec l'atmosphère et un approfondissement de l'oxycline. L'oxygène ne pénètre jamais à plus de 7 m de profondeur et l'oxycline est toujours plus marquée en saison sèche qu'en saison humide. L'hypolimnion reste anoxique toute l'année, la stratification thermique limitant la diffusion de l'oxygène vers les couches les plus profondes.

Les concentrations de surface modélisées (figure 5.8) sont du même ordre de grandeur que les concentrations mesurées. Elles sont au maximum sur-estimées de 20% (50 $\mu\text{mol.L}^{-1}$) en surface en saison sèche et sont très bien reproduites en saison humide. La profondeur de l'oxycline est bien reproduite en saison sèche mais elle est sous-estimée de 1 à 2 m pendant les périodes de fortes pluies (janvier, février, juin et juillet) (figure 5.8). La photosynthèse modélisée varie entre 0.6 et 7 $\mu\text{molO}_2.\text{L}^{-1}.\text{h}^{-1}$ entre la surface et 6 m de profondeur sur toute l'année. Ces résultats correspondent aux valeurs mesurées par Vaquer et al. (1997) qui avaient estimé que l'activité photosynthétique maximum variait entre 3 et 9 $\mu\text{molO}_2.\text{L}^{-1}.\text{h}^{-1}$.

En saison des pluies, la pénétration de l'oxygène est trop faible, l'oxycline se situant à la profondeur de la thermocline. Ceci est dû à l'intégration des pluies dans les débits entrants et à l'utilisation d'un forçage atmosphérique moyen journalier qui limite le mélange vertical. Dans le modèle, nous avons utilisé une concentration en chlorophylle-a constante qui ne permet pas de reproduire les variations saisonnières des abondances phytoplanctoniques. La concentration utilisée est proche des valeurs obtenues en saisons sèche (Collos et al., 2001 ; de Junet et al., Annexe B) ce qui conduit à sur-estimer l'activité photosynthétique en saison humide mais compense les effets des échanges gazeux induits par la pluie qui ne sont pas modélisés. En saison sèche, cette sur-estimation des concentrations en O_2 s'explique probablement par les trop faibles concentrations en CH_4 modélisées dans l'épilimnion (voir plus bas) qui limitent l'oxydation du CH_4 et donc la consommation de l' O_2 par ce processus.

Compte tenu des approximations faites sur la dynamique du phytoplancton et de l'utilisation d'un forçage météorologique moyen journalier, nous pouvons considérer qu'avec des écarts maximum de 20% sur les concentrations, le modèle reproduit bien la dynamique de l' O_2 .

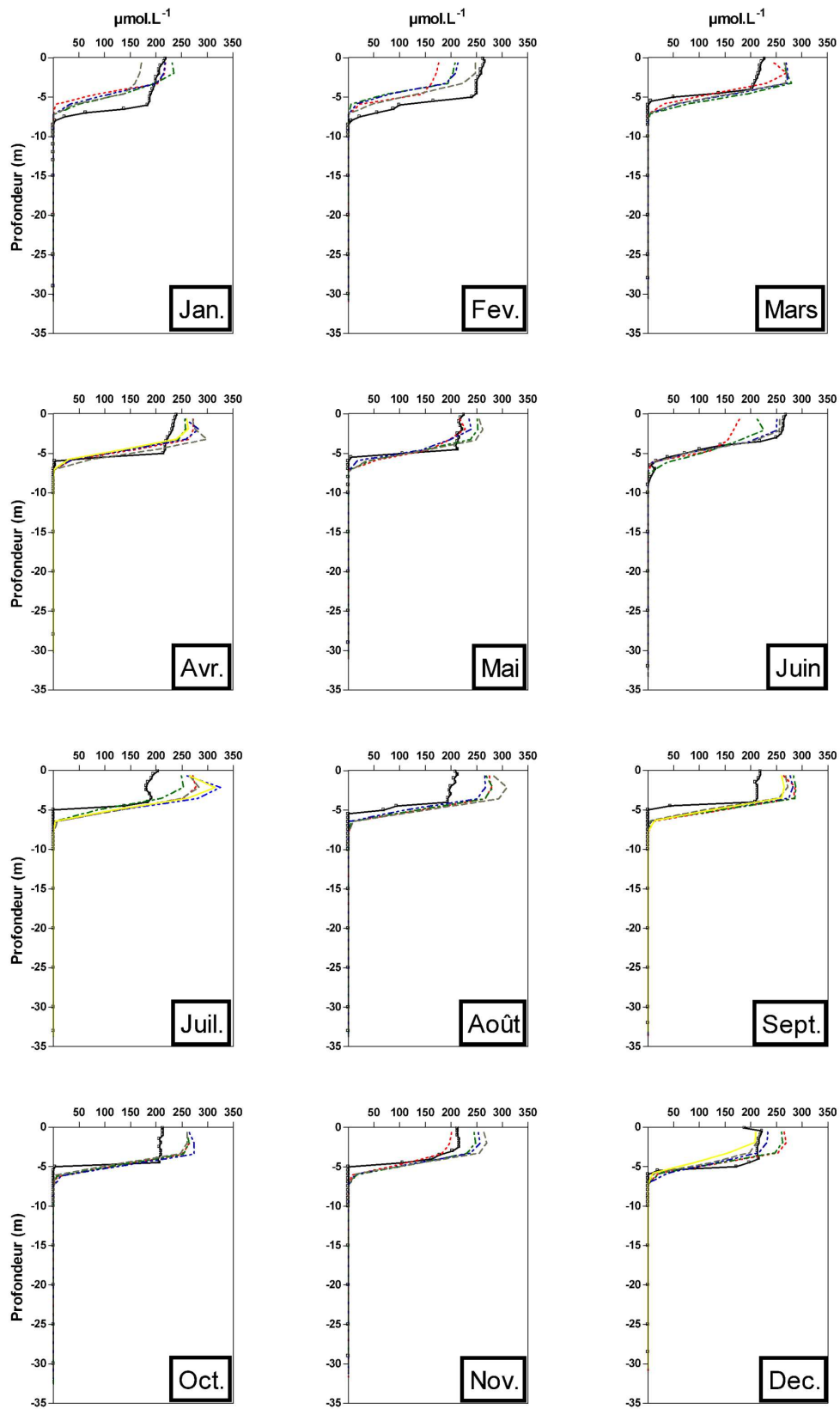


FIG. 5.8 – Profils verticaux d' O_2 mesurés (en noir) et modélisés (en couleur) pour l'année 2001. Chaque profil en couleur correspond à une sortie hebdomadaire.

Dioxyde de carbone

Les profils de concentrations de CO_2 mesurés à Roche Génipa au cours de l'année 2001 sont présentés sur la figure 5.9. Dans l'hypolimnion, les concentrations varient entre 250 et 800 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ en saison humide et en saison sèche respectivement. En début de saison humide, les profils présentent toujours un maximum de concentration au milieu de la colonne d'eau. Ceci indique que les eaux du fond sont diluées par les eaux du bassin versant qui entrent dans le lac par les différents affluents. Les eaux des affluents sont toujours plus froides que les eaux du lac et circule donc sous celles-ci. Les concentrations de surface sont comprises entre 25 et 100 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ en saison sèche et en saison humide respectivement. Les plus faibles concentrations en saison sèche sont liées à une activité photosynthétique plus importante pendant ces périodes (mars et novembre-décembre). Les fortes concentrations en saison humide sont attribuables à une faible activité photosynthétique due aux fortes nébulosités et aux faibles biomasses phytoplanctoniques (Vaquer et al., 1997) pendant ces périodes. De plus, la dynamique de la colonne d'eau pendant les périodes de pluie favorise la remontée d'eau de l'hypolimnion vers la surface (Abril et al., 2006 ; Annexe A).

Les concentrations modélisées, présentées sur la figure 5.9, sont du même ordre de grandeur que les concentrations mesurées. En saison humide (janvier, février, avril-juin), les concentrations de surface modélisées sont plus faibles que les concentrations mesurées de 25% à 40% du fait de l'importante activité photosynthétique induite par la concentration en chlorophylle a choisie pour les simulations. Au fond, la dilution de l'hypolimnion par les eaux du bassin versant en février, mars et juin (figure 5.9) est sous estimée par le modèle. De ce fait, les concentrations modélisées au fond restent supérieures à celle mesurées jusqu'en septembre.

En saison sèche, les concentrations de surface modélisées sont très proches des concentrations mesurées mais inférieures (20% en moyenne) puisque comme nous l'avons vu précédemment pour l'oxygène, l'oxydation du CH_4 est sous-estimée et donc ne fournit pas assez de CO_2 . Les profils obtenus en saison sèche (octobre, novembre et décembre) (figure 5.9) soutiennent l'hypothèse d'une source en carbone autre que le stock initial de matière organique pour la production de CO_2 : les concentrations modélisées au fond sont de 1.5 à 2 fois trop faibles. Les flux benthiques modélisés sont 30% inférieurs aux productions estimées par nos incubations pour la simulation complète. Cet écart, constant sur toute la durée de la simulation, ne peut pas expliquer les différences entre les concentrations modélisées et les concentrations mesurées pour ces quatre derniers mois d'autant plus que les concentrations dans l'hypolimnion sont bien reproduites pour le reste de l'année. Une telle variation de concentrations entre la saison sèche et la saison humide impliquerait une variation saisonnière du flux benthique importante et peu réaliste. La seule source de carbone plausible pour la saison sèche est issue de la production primaire. Ces blooms phytoplanctoniques représentent un flux de carbone de l'ordre de 90 $\mu\text{mol.L}^{-1}.\text{j}^{-1}$ pourraient expliquer ces différences sans avoir un impact majeur sur le cycle du carbone puisque la photosynthèse ne représente que 10% du flux benthique total.

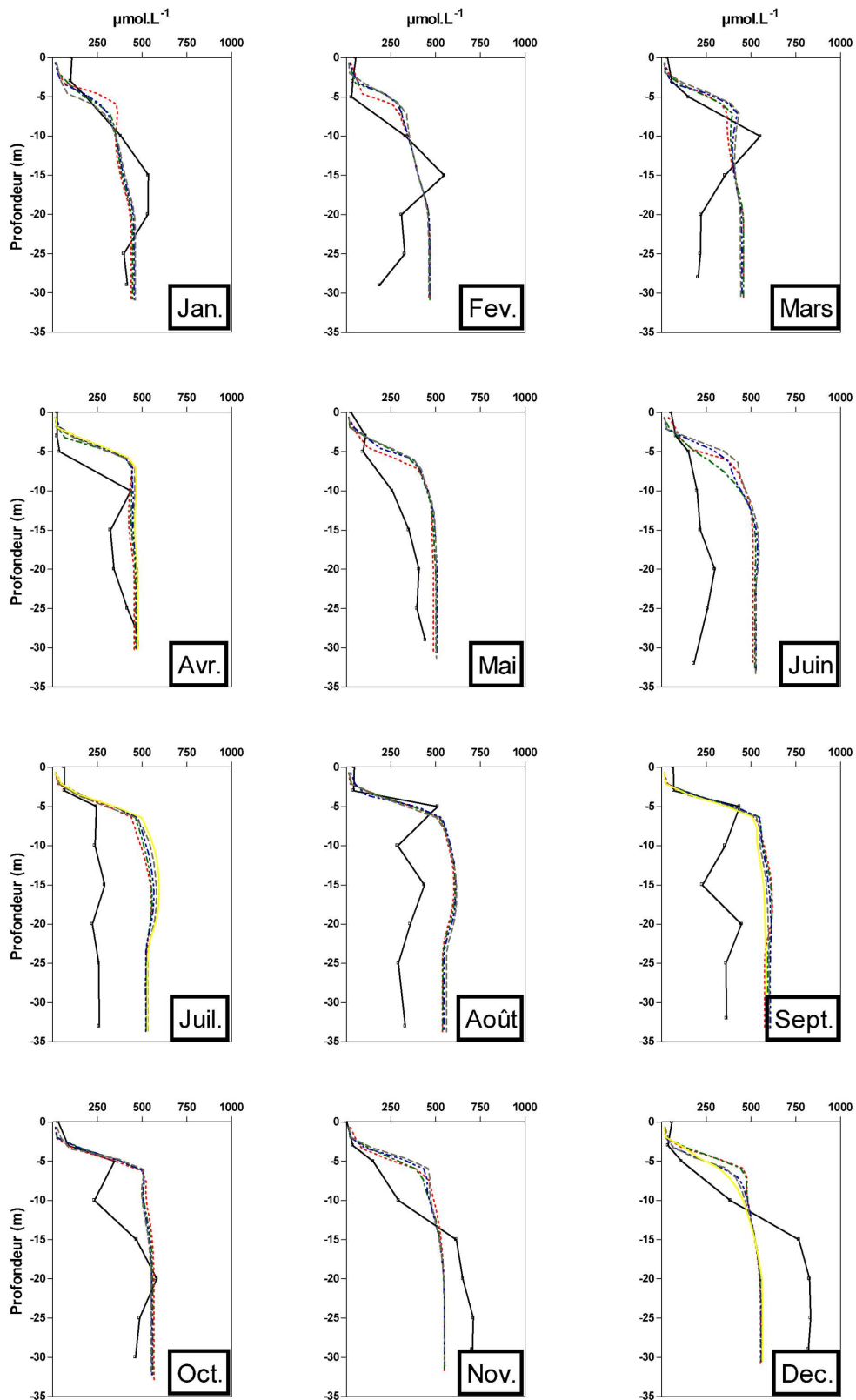


FIG. 5.9 – Profils verticaux de CO₂ mesurés (en noir) et modélisés (en couleur) pour l'année 2001. Chaque profil en couleur correspond à une sortie hebdomadaire.

Méthane

Les profils de CH_4 mesurés à Roche Génipa au cours de l'année 2001 sont présentés sur la figure 5.10. Les concentrations dans l'hypolimnion varient de 100 à 400 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ en saison humide et en saison sèche, respectivement. Comme pour le CO_2 , les profils présentent des maxima de concentrations en milieu de colonne d'eau en début de saison humide. Le maximum au milieu de l'hypolimnion est plus marqué que pour le CO_2 car la différence de concentration entre les eaux apportées par le bassin versant et celle du lac est plus importante. En surface, les concentrations sont maximales en début de saison humide. Ceci s'explique par les déstratifications de la colonne d'eau par les pluies qui favorisent la remontée des eaux chargées en CH_4 de l'hypolimnion. L'oxydation du CH_4 est alors maximale puisque se sont les périodes pour lesquelles les concentrations sont les plus fortes dans l'épilimnion (section 4.3).

Les ordres de grandeurs des concentrations modélisées au fond en saison humide–début de saison sèche (février, mars, mai, juin, juillet) sont similaires aux concentrations mesurées (figure 5.10). Les concentrations de surface modélisées sont en général 50% plus faibles que les concentrations mesurées et ce malgré l'introduction d'une concentration seuil fixée à 0.6 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ en dessous de laquelle il n'y a pas d'oxydation du CH_4 . De plus, sur les deux premiers mètres de la colonne d'eau, l'oxydation du CH_4 est inhibée par la lumière. Le temps de transfert entre l'hypolimnion et l'atmosphère semble trop long pour que les concentrations de surface modélisées soient équivalentes à celles mesurées. Comme le montre la figure 5.10, pendant les périodes humides, la colonne d'eau est déstratifiée ce qui apporte à l'épilimnion du CH_4 provenant de l'hypolimnion.

Pour les profils obtenus en saison sèche (octobre, novembre et décembre) et en début de saison humide (janvier) (figure 5.10), les concentrations modélisées au fond sont 4–7 fois trop faibles. Comme pour le CO_2 , les flux benthiques ne sont inférieurs que de 20 % par rapport aux productions estimées par nos incubations. Pour expliquer ces différences, l'hypothèse de la dégradation du carbone algal en fin de saison sèche peut à nouveau être invoquée. Le fait que la différence entre les concentrations modélisées et mesurées soit plus importante pour le CH_4 que pour le CO_2 suggère que la matière organique apportée au cours de cette saison est très labile. En effet, comme pour le matériel végétal lors des incubations en conditions anoxiques (section 4.2), la qualité de la matière organique algale favorise la méthanogénèse par rapport à la production de CO_2 .

5.3.3 Perspectives

Bien que les résultats soient satisfaisants, certaines limitations du modèle conduisant aux écarts entre observations et simulations ont pu être identifiés :

- la saisonnalité de la stratification thermique et de l'enfoncement de l'oxycline qui en résulte est sous-estimée. Ceci est lié à un mélange insuffisant des masses d'eau qui serait intensifié par l'introduction d'un forçage météorologique prenant en compte la variabilité haute fréquence des événements de pluie et de vent. Par ailleurs, il est

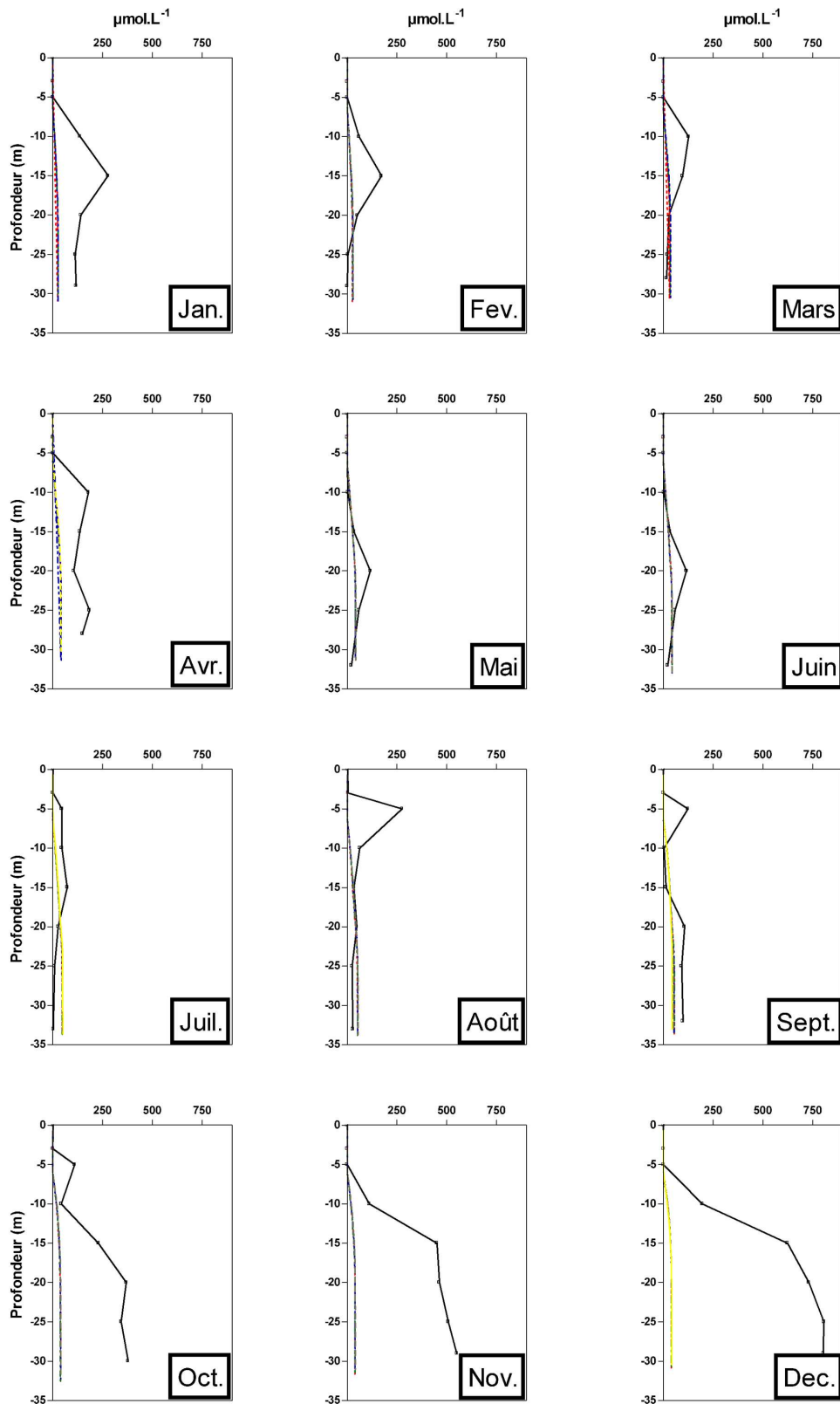


FIG. 5.10 – Profils verticaux de CH₄ mesurés (en noir) et modélisés (en couleur) pour l'année 2001. Chaque profil en couleur correspond à une sortie hebdomadaire.

nécessaire d'introduire la dépendance du coefficient d'échange avec la pluie (section 4.4) et enfin de proposer une formulation de la diffusivité turbulente fonction de la pluie.

- la dilution de l'hypolimnion liée à la circulation des masses d'eau provenant du bassin versant est mal restituée. La station Roche Génipa est située dans l'ancien lit du fleuve Sinnamary qui chenalise les apports depuis l'amont. Actuellement la grille bathymétrique proposée décrit la section du barrage comme un rectangle ce qui ne permet pas de tenir compte des zones peu profondes (figure 5.2) qui représentent 50% du volume d'eau du barrage. Les apports sont donc dilués sur toute la largeur dès lors que les eaux pénètrent dans le barrage idéalisé et les circulations internes depuis les zones de rives ne peuvent pas être décrites. Le transfert du modèle biogéochimique sur le modèle 3D FVCOM existant permettrait d'obtenir une description de l'hydrodynamique plus réaliste.
- la prise en compte d'une concentration en chlorophylle a constante dans le temps induit soit une sur-estimation en saison humide soit une sous-estimation en saison sèche des concentrations en O_2 dans l'épilimnion. Il est nécessaire d'introduire une dynamique temporelle des concentrations en chlorophylle.
- les biomasses phytoplanctoniques qui constituent un pool de matière organique très labile ne sont pas prises en compte dans le modèle. Ceci conduit à une sous-estimation des termes de production de CO_2 et de CH_4 dans l'hypolimnion lors de la sédimentation des blooms sénescents. Bien que n'ayant pas une influence significative sur les émissions de carbone de la retenue, la dégradation de ce stock de matière organique induit un accroissement important des concentrations dans l'hypolimnion en saison sèche. Le schéma conceptuel du modèle devra intégrer un compartiment phytoplancton ce qui suppose de caractériser in situ les biomasses des grands groupes algaires et leurs caractéristiques physiologiques.

5.4 Conclusions

- Le modèle hydrodynamique SYMPHONIE reproduit parfaitement la stratification thermique du lac en saison sèche. En saison humide, le lac est trop stratifié. L'addition des précipitations aux débits entrants par les affluents du lac ne génère pas une turbulence verticale aussi forte que ne le font les précipitations lorsqu'elle atteignent le lac directement par la surface
- La dynamique de l'O₂ à partir de paramétrisations simplifiées de la respiration, de la photosynthèse et de l'oxydation du CH₄ est bien reproduite; les écarts entre les concentrations mesurées et simulées ne sont que de 20%. En saison humide, la profondeur de pénétration de ce composé dans la colonne d'eau est trop faible. Les échanges gazeux avec l'atmosphère sont, pour cette saison, intensifiés par les précipitations et les forts vents associés qui ne sont pas pris en compte par le forçage journalier moyen que nous avons utilisé pour ces simulations. En saison sèche, l'oxydation du CH₄ est limitée par les concentrations en CH₄ de l'hypolimnion ce qui se traduit par une légère sur-estimation des concentrations en O₂ dans l'épilimnion.
- Les concentrations de surface en CH₄ et en CO₂ modélisées sont très proches de celles mesurées. Les processus en jeu dans l'épilimnion (photosynthèse, respiration et oxydation du CH₄) sont donc bien contraints. Au fond, la dilution des eaux par les eaux du bassin versant en saison humide n'est pas reproduite correctement. Ceci conduit à des concentrations sur-estimées au début de la saison sèche. En fin de saison sèche, la dégradation du matériel phytoplanctonique, qui n'est prise en compte par le modèle, accroît significativement les concentrations en CH₄ et en CO₂ dans l'hypolimnion. Cependant, le cycle annuel est correctement reproduit ce qui indique que le modèle ne dérive pas au cours du temps sur une simulation de deux ans.
- Une amélioration significative du modèle suppose la prise en compte d'une bathymétrie réaliste et la prise en compte des épisodes pluvieux dans la schéma de turbulence. De plus, la source saisonnière de carbone que constitue le phytoplancton doit être ajouté dans la paramétrisation de la production de CH₄ et de CO₂.
- Des outils de bilan des émissions par flux diffusifs et des quantités de CH₄ et de CO₂ transitant par les turbines (en équivalent CO₂) doivent être ajoutés.

Chapitre 6

CONCLUSION GÉNÉRALE

Ce travail contribue à une meilleure connaissance du cycle du carbone dans les retenues de barrage et plus particulièrement dans les réservoirs en milieu tropical. Ce milieu est caractérisé par une alternance de périodes sèche et humide qui a été appréhendée par un suivi saisonnier des concentrations et des émissions de CO_2 et de CH_4 et des processus dont elles dépendent (production de CO_2 et de CH_4 et oxydation du CH_4). De plus, le barrage de Petit-Saut a été étudié dans son ensemble d'un point de vue spatial : de l'amont à l'aval du lac et depuis l'aval du barrage jusqu'à l'embouchure de l'estuaire du Sinnamary sur l'Océan Atlantique.

Dans le chapitre 1, le milieu aquatique continental à l'échelle globale (rivières, estuaires, zones humides et lacs) a été identifié comme une source significative de CO_2 et de CH_4 pour l'atmosphère. Au sein de cette mosaïque d'écosystèmes, le milieu tropical semble contribuer pour une large part à ces émissions. Par exemple, ce milieu est responsable de 60% des émissions de CH_4 pour une surface représentant seulement 35% de la surface globale des zones humides (Bartlett et Harriss, 1993). Cette dernière estimation est basée sur un nombre limité de données issues des programmes CAMREX, ABLE et LBA en Amazonie et des programmes TROPOZ et DECAFE en Afrique équatoriale ; seules les émissions amazoniennes (Amazone et plaines d'inondations) ont été utilisées pour l'extrapolation de ces émissions. Il n'existe également que très peu de données sur les émissions par les lacs tropicaux. Les réservoirs qui sont les lacs les plus étudiés sous ces latitudes pourraient représenter jusqu'à 12% des émissions totales de CH_4 (Saint-Louis et al., 2000). Basée sur un nombre limité de mesures, cette estimation doit être précisée. De plus, très peu d'études portent sur les processus en jeux et ces paramètres sont de première importance pour les extrapolations précises à des échelles plus grandes. Ceci justifie les stratégies adoptées au cours de ce travail et qui sont décrites au chapitre 2.

Dans le chapitre 3, nous confirmons que les retenues de barrage sont des sources significatives de CO_2 et de CH_4 pour l'atmosphère. Les premières mesures de flux réalisées sur le fleuve Sinnamary en aval du barrage montrent que cette zone est actuellement res-

ponsable de 30% des émissions totales du système réservoir–rivière en aval et de 80% des émissions de CH₄. Des mesures récemment effectuées (et non exploitées dans le cadre de ce travail) à l’aval de barrages brésiliens (Samuel et Balbina) ont confirmé l’importance de cette zone en terme d’émissions. Cette large part des émissions n’est généralement pas prise en compte dans les estimations actuelles des émissions par les barrages. En s’appuyant sur de nombreuses campagnes de terrain et sur une observation mensuelle par le Laboratoire HYDRECO depuis la mise en eau, nous avons pu établir la première reconstruction des émissions de gaz à effet de serre par un barrage sur une période aussi longue (10 ans). Ceci nous a permis de mettre en évidence des émissions très importantes pendant les deux premières années qui suivent la mise en eau, celles-ci diminuant considérablement au fil des ans du fait de la diminution progressive de la source de carbone (i.e., le stock de matière organique initialement ennoyée). Cette évolution temporelle des émissions depuis la mise en eau devra être prise en compte pour toute estimation future des émissions de gaz à effet de serre par les barrages à l’échelle globale.

Dans le chapitre 4, trois processus ont été étudiés : la production de CO₂ et de CH₄ lors de la minéralisation en conditions anoxiques, l’oxydation aérobie du CH₄ et les mécanismes d’échange gazeux à l’interface air–eau. Ces trois mécanismes ont été quantifiés par des expérimentations de laboratoire et de terrain, puis extrapolés à l’échelle du réservoir. Les principaux termes du cycle du carbone et du CH₄ sont ainsi calculés de manière indépendante et peuvent être comparés.

L’étude de la production de CO₂ et de CH₄ lors de la mise en eau de sols et de végétaux en condition anoxique montre que la fraction végétale est très rapidement minéralisée et produit des quantités significatives de CO₂ et de CH₄ (10%) malgré la faible part du stock qu’elle représente (2%), cette fraction étant plus facilement assimilable par les bactéries méthanogènes. Les sols sont pour leur part responsables de 90% des émissions de CO₂ et de CH₄. Transposé au barrage, les résultats des incubations montrent que les émissions du barrage de Petit–Saut sont imputables pour 90% à la dégradation de la biomasse et des sols immergés lors de la mise en eau. En 10 ans, 22% du stock initial de carbone a été minéralisé, un chiffre très proche de celui dérivé des flux atmosphériques (même si la proportion CO₂/CH₄ est différente du fait de l’oxydation du CH₄).

Les cinétiques d’oxydation du CH₄ par les bactéries méthanotrophes du barrage de Petit-Saut sont parmi les plus fortes de la littérature. Ceci semble s’expliquer par des conditions environnementales optimales pour ce type de bactérie. Leur impact sur le bilan de carbone de la retenue est très important. Environ 90% de la quantité totale de CH₄ qui atteint la colonne d’eau du barrage de Petit-Saut est oxydé, soit plus de 95% du CH₄ qui atteint l’épilimnion du lac et 40% de celui qui entre dans le Sinnamary, à l’aval du barrage. Cette quantité de CH₄ oxydé explique environ 30% des émissions totales de CO₂ par le barrage et le Sinnamary aval. Les termes du bilan de carbone et de méthane (production, oxydation, émission), établis ici de manière indépendante, sont tout à fait cohérents, ce qui confirme la robustesse de l’approche méthodologique adoptée.

Le coefficient d'échange à l'interface air-eau a été déterminé selon deux méthodes (chambres flottantes et méthode micro-météorologique) qui ont donné des résultats tout à fait comparables. À la surface du lac, les valeurs élevées du coefficient d'échange à faible vent par rapport à la littérature semble s'expliquer par les conditions de température particulières en milieu tropical. De plus, la pluie contribue de manière significative aux échanges gazeux en augmentant la turbulence à l'interface air-eau. À l'aval, le coefficient d'échange est beaucoup plus élevé que sur le lac, dû à la contribution des courants à la turbulence du milieu.

Cette partie expérimentale nous permet de paramétriser de manière satisfaisante les cinétiques de production et de consommation de CH_4 et de CO_2 dans le réservoir.

Dans le chapitre 5, le modèle qui a été développé au cours de cette étude est présenté. Il est basé sur le modèle hydrodynamique SYMPHONIE 2D et les modules biogéochimiques développés à partir des processus étudiés dans le cadre de ce travail.

Le modèle hydrodynamique SYMPHONIE 2D reproduit de manière satisfaisante la stratification thermique. Celle-ci est trop marquée en saison humide mais pourrait être améliorée par une paramétrisation de la diffusivité turbulente en fonction de la pluviométrie.

D'une manière générale, la dynamique verticale et temporelle des concentrations en CH_4 , O_2 et CO_2 est bien contrainte compte tenu des paramétrisations simplifiées utilisées pour la photosynthèse et la respiration notamment. Les échanges gazeux induits par la pluie doivent être ajoutés afin d'améliorer les concentrations de surface en O_2 en saison humide. Pour cette saison, l'utilisation d'une grille simplifiée 2D ne permet pas de représenter la dilution au fond des eaux de l'épilimnion par les apports du bassin versant. Le transfert du modèle biogéochimique sur le modèle 3D FVCOM existant permettrait d'obtenir une description de l'hydrodynamique et de son influence sur la biogéochimie plus réaliste. De plus, le modèle a permis de mettre en évidence une source additionnelle de carbone organique. L'augmentation plus prononcée des concentrations en CH_4 par rapport à celle de CO_2 dans l'hypolimnion suggère que cette quantité de carbone supplémentaire est associée à de la matière organique très labile issue des blooms planctoniques. Ceci conduit à une sous-estimation des termes de production de CO_2 et de CH_4 dans l'hypolimnion en fin de saison sèche puisque les biomasses planctonique ne sont pas prises en compte dans le schéma conceptuel du modèle. Bien que n'ayant pas une influence significative dans le bilan de carbone global de la retenue, la dégradation de ce stock de matière organique semble avoir un impact important sur les concentrations en CO_2 et en CH_4 dans l'hypolimnion. La prise en compte du compartiment planctonique suppose de caractériser in situ les biomasses présentes, leurs caractéristiques physiologiques et la dégradabilité de la matière organique les constituant.

Ce modèle doit permettre, à terme, de proposer un bilan global, sur des échelles de temps plus ou moins longues (10 et 100 ans), des émissions par flux diffusifs à la surface du lac et des quantités de carbone, sous forme de CO_2 et de CH_4 , qui passent à travers les turbines mais aussi de mesurer l'importance de tel processus par rapport à tel autre dans le

bilan de carbone du barrage. Outre son apport intrinsèque à la compréhension scientifique du fonctionnement global d'une retenue tropicale, l'objectif final est de développer un modèle opérationnel : cet outil doit permettre de réaliser des évaluations des émissions potentielles de GES par les retenues tropicales et servir notamment aux études d'impact de tous nouveaux barrages tropicaux en construction. Dans le cadre d'un nouveau projet avec EDF, ce modèle sera, dans le courant de l'année 2006, appliqué au barrage de Nam Theun (Laos) dans le but de prédire les émissions de CH₄ et de CO₂ par celui-ci lorsqu'il sera mis en eau.

Bibliographie

- Abril G., S. Richard, and F. Guérin. 2006. In situ measurements of dissolved gases (CO₂ and CH₄) in a wide range of concentrations in a tropical reservoir using an equilibrator. *Sci. Tot. Env.* In press.
- Abril, G. and A. V. Borges. 2004. Carbon dioxide and methane emissions from estuaries. In *Greenhouse Gas Emissions : Fluxes and Processes*. p. 187-207. In A. Tremblay, L. Varfalvy, C. Roehm and M. Garneau [Eds], *Hydroelectric Reservoirs and Natural Environments*. Environmental Science Series, Springer-Verlag.
- Abril, G., and N. Iversen. 2002. Methane dynamics in a shallow non-tidal estuary (Randers Fjord, Denmark). *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 230 : 171-181.
- Abril, G., Etcheber, H., Borges, A.V., and M. Frankignoulle (2000), Excess atmospheric carbon dioxide transported by rivers into the Scheldt Estuary, *C.R. Acad. Sci. IIA*, 330, 761-768.
- Abril, G., F. Guérin, S. Richard, R. Delmas, C. Galy-Lacaux, P. Gosse, A. Tremblay, L. Varfalvy, M. A. dos Santos, and B. Matvienko. 2005. Carbon dioxide and methane emissions and the carbon budget of a 10-years old tropical reservoir (Petit-Saut, French Guiana). *Global Biogeochem. Cycles*. DOI :10.1029/2005GB002457.
- Abril, G., M. Nogueira, H. Etcheber, G. Cabecadas, E. Lemaire, and M. J. Brogueira. 2002. Behaviour of organic carbon in nine contrasting European estuaries. *Estuarine, Coastal & Shelf Science*. 54 : 241–262.
- Affre, C., Lopez, A., Carrara, A., Druilhet, A., and Fontan, J. The analysis of energy and ozone flux data from the LANDES 94 experiment. *Atmos. Environ.* 2000, 34, 803-821.
- Algesten, G., S. Sobek, A-K Bergström, A. Agren, L. J. Tranvik, and M. Jansson. 2004. Role of lakes for organic carbon cycling in the boreal zone. *Global Change Biology*. 10 : 141–147.
- Aller R. 1994 Bioturbation and remineralization of sedimentary organic matter : effects of redox oscillation. *Chemical Geology*. 114 : 331-345.
- Alperin, M. J., W. S. Reeburgh, and M. J. Whiticar. 1988. Carbon and hydrogen isotope fractionation resulting from anaerobic methane oxidation. *Global Biogeochemical Cycles*. 2 : 279–288.

- Alperin, M.J., Albert, D.B., and C.S. Martens (1994), Seasonal variations in production and consumption rates of dissolved organic carbon in an organic-rich sediment, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58, 4909-4930.
- Amaral J. A., Knowles R. 1994. Methane metabolism in a temperate swamp. *Applied and Environmental Microbiology*. pp. 3945-3951.
- Amorocho, J. and J.J. DeVries (1980), A new evaluation of the wind stress coefficient over water surfaces. *J. Geophys. Res.* 85, 433-442.
- Anderson, D.E., Striegl, R.G., Stannard, D.I., and Michmerhuizen, C.M., 1999. Estimating lake-atmosphere CO₂ exchange. *Limnol. Oceanogr.*, 44 :988-10.
- Arakawa, and Suarez. 1983. Vertical differencing of the primitive equations in sigma coordinates. *Mon. Waeth. Rev.* 111 : 34-45.
- Asselin, R., Frequency filters for time integrations. *Mon. Waeth. Rev.* 100 : 487-490.
- Asher, W. E., and R. Wanninkhof. 1998. The effect of bubble-mediated gas transfer on proposeful dual-gaseous tracer experiments. *Journal of Geophysical Research*. 103 : 10,555-10,560.
- Auclair F., P. Marsaleix, C., and P. de Mey. 2003. Space-time structure and dynamics of the forecast error in a coastal circulation model of the Gulf of Lions. *Dynamics of Atmospheres and Oceans*. 36 : 309-346.
- Auclair F., P. Marsaleix, C. Estournel. 2001. The penetration of the northern current over the gulf of Lions (Mediterranean) as a downscaling problem. *Oceanologica Acta*. 26 : 529-544.
- Bédard, C., and R. Knowles. 1989. Physiology, biochemistry, and specific inhibitors of CH₄, NH₄⁺, and CO oxidation by methanotrophs and nitrifiers. *Microbiol. Rev.* 53 : 68-84.
- Bédard, C., and R. Knowles. 1997. Some properties of methane oxidation in a thermally stratified lake. *Can. J. Aquat. Sci.* 54 : 1639-1645.
- Banks, R. B., Wickramanayake, G. B. and Lohani, B. N. Effect of rain on surface reaeration. *J. Environm. Engin.* 1984, 110, 1-14.
- Bartlett K. B., Crill P. M., Bonassi J. A., Richey J. E., Harriss R. C. 1988. Methane flux from the Amazon river floodplain : Emissions during rising water. *Journal of Geophysical Research*. 95(D10) : 16 773-16 788.
- Bartlett K. B., Crill P. M., Sebacher D. I., Harriss R. C., Wilson J. O., Melack J. M. 1988. Methane flux from the central Amazonian floodplain. *Journal of Geophysical Research*. 93(D2) : 1571-1582.
- Bartlett, K. B., and R. C. Harriss. 1993. Review and assessment of methane emissions from wetland. *Chemosphere*. 26 : 261-320.
- Bastviken, D., J. Cole, M. Pace, and L. Tranvik. 2004. Methane emissions from lakes : dependence of lake characteristics, two regional assessments, and a global estimate. *Global Biogeochem. Cycles*. DOI :10.1029/2004GB002238.

- Bastviken, D., J. Ejlertsson, and L. Tranvik. 2002. Measurement of methane oxidation in lakes : a comparison of methods. *Env. Sci. Techn.* 36 : 3354-3361.
- Bastviken, D., J. Ejlertsson, I. Sundh, and L. Tranvik. 2003. Methane as a source of carbon and energy for lake pelagic food webs. *Ecology*. 84 : 969-981.
- Bastviken, D., L. Persson, G. Odhum, and L. J. Tranvik. 2004. Degradation of dissolved organic matter in oxic and anoxic lake water. *Limnol. Oceanogr.* 49 : 109–116.
- Bender M., and R. Conrad. 1994. Methane oxidation activity in various soils and sediments : occurrence, characteristics, vertical profiles and distribution on grain size fractions. *J. Geophys. Res.* 99 : 16531–16540.
- Bender, M., and R. Conrad. 1992. Kinetics of CH₄ oxidation in oxic soils exposed to ambient air or high CH₄ mixing ratio. *FEMS Microbial Ecology*. 101 : 261–270.
- Beverland, I. J., Moncrieff, J. B., Ónéill, C., Hargreaves, K. J., and Milne, R. Measurement of methane and carbon dioxide fluxes from peatland ecosystems by the conditional-sampling technique, *Q. J. R. Meteorol. Soc.* 1996, 122, 819-838.
- Blackburn T. H. 1988 Benthic mineralization and bacterial production. *In* : Nitrogen cycling in coastal marine environments, T.H. Blackburn and J. Sorensen [Eds]. SCOPE, Wiley and Sons : 175-190.
- Bodelier, P.L.E., P. Roslev, T. Henckel, and P. Frenzel. 2000. Stimulation by ammonium-based fertilizers of CH₄ oxidation in soil around rice roots. *Nature*. 403 : 421-424.
- Boetius, A., K. Ravensschlag, C. J. Shubert, D. Rickert, F. Widdel, A. Gieseke, R. Amann, B. B. Jorgensen, U. Witte, and O. Pfannkuche. 2000. A marine microbial consortium apparently mediating anaerobic oxidation of methane. *Nature*. 407 : 623–626.
- Boone D. R., Worakit S., Mathrani I. M., Mah R. A. 1986. Alkaphilic methanogens from high pH lake sediments. *J. Syst. Appl. Microbiol.* 7 : 230-234.
- Boone, D. R. 2000. Biological formation and consumption of methane. *In* Atmospheric methane : its role in the global environment, edited by M. A. K. Khalil. pp 42–62. Springer–Verlag Berlin Heidelberg.
- Borges, A. V., Delille, B., Schiettecatte, L.-S., Gazeau, F., Abril, G. and Frankignoulle, M. Gas transfer velocities of CO₂ in three European estuaries (Randers Fjord, Scheldt, and Thames). *Limnol. Oceanogr.* 2004, 49, 1630-1641.
- Borges, A.V., Djenidi, S., Lacroix, G., Théate J., Delille B., and M. Frankignoulle (2003), Atmospheric CO₂ flux from mangrove surrounding waters,

- Geophys. Res. Lett. 30(11), 1558, doi :10.1029/2003GL017143.
- Bougeault P., and P. Lacarrere. 1989. Parameterization of orography-induced turbulence in a meso-beta scale model. *Mon. Weath. Rev.* 117 : 1872-1890.
- Bouillon, S., Frankignoulle, M., Dehairs, F., Velimirov, B., Eiler, A., Abril, G., Etcheber, H., and A.V. Borges (2003), Inorganic and organic carbon biogeochemistry in the Gautami Godavari estuary (Andhra Pradesh, India) during pre-monsoon : the local impact of extensive mangrove forests, *Global Biogeochem. Cycles*. 17, 1114, doi :10.1029/2002GB002026.
- Bourne, D. G., Holmes, A. J., N. Iversen, and J. C. Murrell. 2000. Fluorescent oligo-nucleotide rDNA probes for specific detection of methane oxidizing bacteria. *FEMS Microbiol. Ecol.* 31 : 29-38.
- Businger, J.A. Evaluation of the accuracy with which dry deposition can be measured with current micrometeorological techniques. *J. Clim. Appl. Meteorol.* 1986, 25, 1100-1124.
- Cai W.J., Pomeroy, L.R., Moran, M.A., and Y. Wang (1999), Oxygen and carbon dioxide mass balance for the estuarine-intertidal marsh complex of five rivers in the southeastern U.S., *Limnol. Oceanogr*, 44, 639-649.
- Campo, J., and L. Sancholuz (1998), Biogeochemical impacts of submerging forests through large dams in the Rio Negro, Uruguay, *J. Env. Manag.* 54 : 59-66.
- Canfield D. E. 1994 Factors influencing organic carbon preservation in marine sediments. *Chemical Geology*. 114 : 315-329.
- CDIAC (Carbon dioxide Information Analysis Center) (1986) Worldwide organic soil carbon and nitrogen data. Rep. NDP-018, 133 pp., Oak Ridge Nat. Lab., Oak Ridge, Tenn.
- Centurion, J.F., A.N. Beutler, and Z.M. de Souza. 2004. Physical attributes of kaolinitic and oxidic oxisoils resulting from different usage systems. *Brazilian archives of biology and technology*. 47 : 725-732.
- Cerdan, P. 1992. Étude des arthropodes de Petit-Saut. Comparaison avec une zone de foret inondée : Saut Dalles. *C.R. COM. Sc. J. Env.* 2 : 20-27.
- Cleavland, C.C., A.R., Townsend, S.K. Schmidt, and B.C. Constance. 2003. Soil microbial dynamics and biogeochemistry in tropical forests and pastures, southwestern Costa Rica. *Ecological Application*. 13 : 314-326.
- Chambers, J. Q., J. P. Schimel, and A. D. Nobre. 2001. Respiration from coarse wood litter in central Amazon forests. *Biogeochemistry*. 52 : 115-131.
- Cicerone R.J., Shetter J.D. 1981. Sources of atmospheric methane : measurements in rice paddies and a discussion. *J. Geophys. Res.* 86 : 7203-7209.
- Cicerone, R.J., and R.S. Oremland. 1988. Biogeochemical aspects of atmospheric methane. *Glob. Biogeochem. Cycles*, 2 : 299-327.

- Clark, J. F., Wanninkhof, R., Schlosser, P., and Simpson H. J. Gas exchange in the tidal Hudson river using a dual tracer technique. *Tellus*. 1994, 46B, 274-285.
- Cloern, J. E.. 1996. Phytoplankton dynamics in costal ecosystems : a review with some general lessons from sustained investigation of the San Francisco Bay, California. *Rev. Geophys.* 34 : 127–168.
- Coldberg, P. J. 1988. Anaerobic degradation of cellulose, lignin, oligolignols and monoaromatic lignin derivatives. In *Biology of anaerobic microorganisms*, edited by A. J. B. Zehnder. pp 333–372. J.Wiley & Sons, New York.
- Cole, J.J., and N.F. Caraco. 1998. Atmospheric exchange of carbon dioxide in a low-wind oligotrophic lake measured by the addition of SF₆. *Limnol. Oceanogr.* 43 : 647–656.
- Cole, J.J., and N.F. Caraco. 2001. Carbon in catchments : connecting terrestrial carbon losses with aquatic metabolism. *Marine Freshwaters Research.* 52 : 101–110.
- Cole, J.J., N.F. Caraco, G. W. Kling, and T. K. Kratz. 1994. Carbon dioxide supersaturation in the surface waters of lakes. *Science*. 265 : 1568–1570.
- Conrad R., Schink B., Phelps T.J. 1986. Thermodynamics of H₂-producing and H₂-consuming metabolic reactions in diverse methanogenic environments under in situ conditions. *FEMS Ecology Microbiology.* 38 : 353-360.
- Conrad, R. 1989. Control of methane production in terrestrial ecosystems. In *Exchange of trace gases between terrestrial ecosystems and the atmosphere*, edited by M.O. Andrea and D.S. Schimel. pp 39–58. J.Wiley & Sons, S. Bernhard, Dahlem Konferenz.
- Conrad, R. 1995. Soil microbial processes involved in production and consumption of atmospheric trace gases. *Advance in microbial ecology.* 14 : 207-250.
- Costello, A. M., M. E. Lidstrom. 1999. Molecular characterization of functional and phylogenetic genes from natural populations of methanotrophs in freshwater sediments. *Appl. Environm. Microbiol.* 65 : 5066–5074.
- Crill P. M., Bartlett K. B., Wilson J. O., Sebacher D. I., Harriss R. C. 1988. Tropospheric methane from amazonian floodplain lake. *Journal of Geophysical Research.* 93(D2) : 1564-1570.
- Crucius, J. and Wanninkhof, R. Gas transfer velocities measured at low wind speed over a lake. *Limnol. Oceanogr.* 2003, 48, 1010–1017.
- Crutzen, P., and T. E. Graedel. 1992. Atmospheric change. An earth system perspective. W. T. Freeman [Ed].
- Dannenberg S., Wulder J., Conrad R. 1997. Agitation of anoxic paddy soil slurries affects the performance of the methanogenic microbial community. *FEMS Microbiology Ecology.* 22 : 257-263.

- De Angelis, M. A., and M. I. Scranton. 1993. Fate of methane in the Hudson River and estuary. *Global Biogeochem. Cycles*. 7 : 509-523.
- De Granville J. J. 1994 Les formations végétales primaires de la zone intérieure de Guyane, pp. 21-40. *In* : Gestion de l'écosystème forestier et aménagement de l'espace régional. Actes du IIème congrès régional de l'environnement. Cayenne, 1990.
- Dedysh, S. N., N. S. Panikov, W. Liesack, R. GroBkopf, J. Zhou, and J. M. Tiedje. Isolation of acidophilic methane-oxidizing bacteria from Northern Peat Wetlands. *Nature*. 282 : 281-284.
- Dejunet, A., G. Abril, F. Guérin, I. Billy and R. de Wit. Sources and transfers of particulate organic matter in a tropical reservoir (Petit Saut, French Guiana) : a multi-tracers analysis using $\delta^{13}\text{C}$, C/N ratio and Pigments. Submitted to *Biogeoscience*.
- Delmas R., J. Servant, J. P. Tathy, B. Cros, and M. Labat. 1992. Sources and sinks of methane and carbon dioxide exchanges in mountain forest in equatorial Africa. *J. Geophys. Res.* 97 : 6196-6179.
- Delmas, R., C. Galy-Lacaux, and S. Richard. 2001. Emissions of greenhouse gases from the tropical hydroelectric reservoir of Petit-Saut (French Guiana) compared with emissions from thermal alternatives, *Global Biogeochem. Cycles*. 15 : 993-1003.
- Delmas, R., Richard, S., Guérin, F., Abril, G., Galy-Lacaux, C., Delon, C., and A. Grégoire. (2004), Long term greenhouse gas emissions from the hydroelectric reservoir of Petit Saut (French Guiana) and potential impacts. in *Greenhouse Gas Emissions : Fluxes and Processes. Hydroelectric Reservoirs and Natural Environments*, edited by A. Tremblay, L. Varfalvy, C. Roehm and M. Garneau, pp 293-312, Environmental Science Series, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.
- Devol A.H., Richey J.E., Clark W.A., King S.L., Martinelli L.A. 1988. Methane emissions to the troposphere from the Amazon floodplain. *Journal of Geophysical Research*. 93 : 1583-1592.
- Devol, A. H., Quay, P. D., Richey, J. E., and Martinelli L. A. The role of gas exchange in the inorganic carbon, oxygen, and ^{222}Rn budgets of the Amazon River. *Limnol. Oceanogr.* 1987, 32, 235-248.
- Duchemin, E., M. Lucotte, R. Camuel, and A. Chamberland. 1995. Production of the greenhouse gases CH_4 and CO_2 by hydroelectric reservoirs in the boreal region, *Global Biogeochem. Cycles*. 9 : 529-540.
- Duffau–Jullian C., P. Marsaleix, A. Petrenko, and I. Dekeyser. 2004. Three dimensional modeling of the gulf of Lion's hydrodynamic (northwest mediterranean) during january 1999 (MOOGLI3 Experiment) and late winter 1999 : Western Mediterranean Intermediate Water's (WIW's) forma-

- tion and its cascading over the shelf break. *J. Geophys. Res.* 109 : doi : 10.1029/2003JC002019.
- Dumestre J.F, J. Guézennec, C. Galy-Lacaux, R. Delmas, S. Richard and L. Labroue. 1999. Influence of light intensity on methanotrophic bacterial activity in the Petit Saut reservoir, French Guiana. *Appl. Environ. Microbiol.* 65 : 534-539.
- Dumestre J.F. 1998 *Écologie microbienne de la retenue hydroélectrique de Petit-Saut (Guyane). Mise en place de communautés bactériennes oxydantes - Conséquences sur les émissions degaz polluants et sur la désoxygénation de l'eau, dans le lac et dans le fleuve aval. Thèse de doctorat de l'Université Paul Sabatier (Toulouse III).*
- Dumestre J-F., Vaquer A., Gosse P., Richard S., Labroue L. 1999b Bacterial ecology of a young equatorial hydroelectric reservoir (Petit-Saut, French Guiana). *Hydrobiologia.* 400 : 75-83.
- Dumestre, J.-F., E. O. Casamayor, R. Massana, and C. Pedròs-Aliò. 2001. Changes in bacterial and archeal assemblages in an equatorial river induced by the water eutrophication of Petit-Saut Dam reservoir (French Guiana). *Aquat. Microb. Ecol.* 26 : 206-221.
- Eller, G., and P. Frenzel. 2001. Changes in activity and the community structure of methane-oxidizing bacteria over the growth period of rice. *Appl. Environm. Microbiol.* 67 : 2395-2400.
- Estournel C., P. Broche, P. Marsaleix, J-L. Devenon, F. Auclair, and R. Véhil. 2001. The Rhone river plume in unsteady conditions : numerical experiment results. *Estuarine and Coastal Shelf Science.* 53 : 25-38.
- Estournel C., X. Durrieu de Madron, P. Marsaleix, F. Auclair, C. Julliand, and R. Véhil. 2003. Observation and modelisation of the winter coastal oceanic circulation in the Gulf of Lions under wind conditions influenced by the continental orography (FETCH experiment). *J. Geophys. Res.* 108 : 1-18.
- Estournel C., V. Zervakis, P. Marsaleix, A. Papadopoulos, F. Auclair, L. Perivoliotis, E. Tragou. 2005. Dense water formation and cascading in the Gulf of Thermaïkos (North Aegean) from observations and modelling. *Continental Shelf Research.* 25 : 2366-2386.
- Etheridge, D.M., L.P. Steele, R.J. Francey, R.L. Langenfelds. 1998. Atmospheric methane between 1000 A.D. and present. Evidence for anthropogenic emissions and climatic variability. *Journal of Geophysical Research* 103 : 15 979-15 993.
- Etheridge, D.M., L.P. Steele, R.L. Langenfelds, R.J. Francey, J.-M. Barnola, and V.I. Morgan. 1996. Natural and anthropogenic changes in atmospheric CO₂ over the last 1000 years from air in Antarctic ice and firn. *Journal of Geophysical Research* 101 :4115-4128.

- Eugster, W., Kling, G., Jonas, T., McPhaden, J.P., WÁest, A., McIntyre S., and Chapin III, F.S., 2003. CO₂ exchange between air and water in an Arctic Alaskan and a midlatitude Swiss lake : importance of convective mixing. *J. Geophys. Res.*, 108. doi :10.1029JD002653.
- Fearnside P. M. 1995. Hydroelectric dams as sources of greenhouse gases. *Environ. Conserv.*, 22 : 7-19.
- Fearnside, P.M. (2002), Greenhouse gas emissions from a hydroelectric reservoir (Brazil s Tucuruí dam) and the energy policy implication, *Water Air Soil Pollut*, 133, 69-96.
- Fearnside, P.M. (2004) Greenhouse gas emissions from hydroelectric dams : controversies provides a springboard for rethinking a supposedly clean energy source, *Climatic Change* 66 : 1-8.
- Foken, T., and Wichura B. Tools for quality assessment of surface-based flux measurements. *Agric. For. Meteor.* 1996, 78, 83-105.
- Frankignoulle M, Borges A, Biondo R. A new design of equilibrator to monitor carbon dioxide in highly dynamic and turbid environments. *Water Res.* 2001, 35(5), 1344-7.
- Frankignoulle, M., Abril, G., Borges, A., Bourge, I., Canon, C., Delille, B., Libert, E. and J.M. Théate (1998) Carbon dioxide emission from European estuaries, *Science* 282, 434-436.
- Frankignoulle, M., Bourge, I. and Wollast, R. Atmospheric CO₂ fluxes in a highly polluted estuary (The Scheldt). *Limnol. Oceanogr.* 1996, 41, 365-369.
- Frenzel, P., B. Thebrath, and R. Conrad. 1990. Oxidation of methane in the oxic surface layer of a deep lake sediment (Lake Constance). *FEMS Microbiol. Ecol.* 73 : 149-158.
- Froelich P. N., Klinkhammer G. P., Bender M. L., Luedtke N. A., Heath G. R., Cullen D., Dauphin P. 1979 Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of eastern equatorial Atlantic : suboxic diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 43 : 1075-1090.
- Fromard F., Vega, C., and C. Poisy (2004), Half a century dynamics coastal change affecting mangrove shorelines of French Guiana. A case study based on remote sensing data analysis and field surveys, *Mar. Geol.* 208, 265-280.
- Frost, T. and Upstill-Goddard, R. C. Meteorological controls of gas exchange at a small English lake. *Limnol. Oceanogr.* 2002, 47, 1165–1174.
- Gadel, F., Serve L., and J.L. Blazi (1997), Traceurs organiques dans les suspensions et dans la matiére organique dissoute du fleuve Sinnamary - barrage de Petit Saut (Guyane française) : sources et conditions du milieu. *Hydroécologie appliquée*, 1-2, 115-138.

- Gagnon I and A. Chamberland. 1993. Emissions from hydroelectric reservoirs and comparison of hydroelectricity, natural gas and oil. *Ambio* 22 : 568-569.
- Galy-Lacaux C. 1996 Modification des échanges de constituents mineurs atmosphériques liées à la création d'une retenue hydroélectrique. Impact des barrages sur le bilan de méthane dans l'atmosphère. Thèse de doctorat de l'Université Paul Sabatier (Toulouse III).
- Galy-Lacaux C., Jambert C., Delmas R., Dumestre J-F., Labroue L., Cerdan P., Richard S. 1996 Émissions de méthane et consommation d'oxygène dans la retenue hydroélectrique de Petit-Saut en Guyane. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences série IIA*. 322(12) : 1013-1019.
- Galy-Lacaux C., R. Delmas, G. Kouadio, S. Richard and P. Gosse. 1999. Long-term greenhouse gas emissions from hydroelectric reservoirs in tropical forest regions. *Global Biogeochem. Cycles*. 13 : 503-517.
- Galy-Lacaux, C., R. Delmas, C. Jambert, J. F. Dumestre, L. Labroue, S. Richard, and P. Gosse. 1997. Gaseous emissions and oxygen consumption in hydroelectric dams : A case study in French Guiana. *Global Biogeochem. Cycles*. 11 : 471-483.
- Galy-Lacaux, C., R. Delmas, G. Kouadio, S. Richard, and P. Gosse. 1999. Long term greenhouse gas emission from a hydroelectric reservoir in tropical forest regions. *Global Biogeochem. Cycles*. 13 :503-517.
- Garcia J.L., Raimbault M., Jacq V., Rinaudo G., and Roger P.A. 1974. Activités microbiennes dans les sols de rizière du Sénégal : relations avec les propriétés physico-chimiques et influence de la rhizosphère, *Rev. Ecol. Biol. Sol* 11 : 169-185.
- Gaspar, P., Y. Gregoris, and J.M. Lefevre. 1990. A simple eddy kinetic energy model for simulations of the oceanic vertical mixing : tests at station Papa and long term upper ocean study site. *J. Geophys. Res.* 95 : 16179-16193.
- Gattuso J-P, Frankignoulle M, Wollast R (1998), Carbon and carbonate metabolism in coastal aquatic ecosystems, *Annu Rev Ecol Syst* 29, 405-434.
- Gebert, J., A. Groengroeft, and G. Miehllich. 2003. Kinetics of microbial landfill methane oxidation in biofilters. *Waste Manage.* 23 : 609-619.
- Gill, A. E., 1982. *Atmosphere-Ocean Dynamics*. Academic Press, 662pp.
- Gosse P., Grégoire A. 1997 Artificial reoxygenation of the Sinnamary, downstream of Petit-Saut dam (French Guiana). *Hydroécologie Appliquée*. 1-2 : 23-56.
- Gosse, P. Abril G., Guérin F., Richard S. and R. Delmas (2005), Evolution and relationship between 3 dissolved gases (oxygen, methane, and carbon dioxide) over a 10-year period (1994-2003) in a river downstream of a new intertropical dam, *Verh. Internat. Verein. Limnol.*, 29 (in press).

- Gosse, P., R. Delmas, J.-F. Dumestre, C. Galy-Lacaux, L. Labroue, K. Malatre and S. Richard. 2000. Demonstration of the determining role of dissolved methane in the consumption of dissolved oxygen in an equatorial river. *Verh. Internat. Verein. Limnol.* 27 : 1-6.
- Gosse, Ph. 1994. Hypothèse d'une influence des gaz formés en anaérobiose dans le réservoir de Petit Saut sur les baisses d'oxygène dissous sur le Sinnamary aval. Electricité de France. EDF/HE31/94/38, Paris, 26pp
- Gosse, Ph., C. Sabaton, F. Travade and J. Eon. 1997. EDF experience in improving reservoir releases for ecological purposes. *Water for a Changing Global Community. Water and Energy Sustainable Development.* ASCE San Francisco, 453-458.
- Green, J., and H. Dalton. 1986. Steady-state kinetic analysis of soluble monooxygenase from *Methylococcus capsulatus* (Bath). *Biochem. J.* 236 : 155-162.
- Grimaldi M., Huc R. 1994 Facteurs physiques de l'environnement guyanais. *In* : Gestion de l'écosystème forestier et aménagement de l'espace régional. Actes du IIème congrès régional de l'environnement. Cayenne, 1990.
- Guérin F., G. Abril, D. Serça, C. Delon, S. Richard, R. Delmas, A. Tremblay, and L. Varfalvy. Gas transfer velocities of CO₂ and CH₄ in a tropical reservoir and its river downstream. Accepted, *J. Mar. Syst.*
- Hansen, L. B., K. Finster, H. Fossing, and N. Iversen. 1998. Anaerobic methane oxidation in sulfate depleted sediments : effect of sulfate and molybdate additions. *Aquatic Microbial Ecology.* 14 : 195-204.
- Hanson, P. C., D. L. Pollard, D. L. Bade, K. Predick, S. R. Carpenter, and J. A. Foley. 2004. A model of carbon evasion and sedimentation in temperate lakes. *Global Change Biology.* 10 : 1285-1298.
- Hanson, R., and T. E. Hanson. 1996. Methanotrophic bacteria. *Microbiological Review.* 60 : 439-471.
- Harrits, S. M., and R. S. Hanson. 1980. Stratification of aerobic methane-oxidizing organisms in Lake Mendota, Madison, Wisconsin. *Limnol. Oceanogr.* 25 : 412-421.
- Hartman, B. and Hammond, D. E. Gas exchange rates across the sediment-water and air-water interfaces in south San Francisco Bay. *J. Geophys. Res.* 1984. 89, 3593-3603.
- Henckel, T., M. Friedrich, and R. Conrad. 1999. Molecular analysis of the methane-oxidizing microbial community in rice field soil by targeting the genes of the 16S rRNA, particulate methane monooxygenase, and methanoldehydrogenase. *Appl. Environm. Microbiol.* 65 : 1980-1990.
- Hinrichs, K. U., J. M. Hayes, S. P. Sylva, P. G. Brewer, and E. F. Delong.

- Methane-consuming archeobacteria in marine sediments. *Nature*. 398 : 802–805.
- Ho D.T, Bliven L. F., Wanninkhof R. and P. Schlosser. 1997. The effect of rain on air-water exchange. *Tellus*. 49B : 149-158.
- Hoehler, T. M., M. J. Alperin, D. B. Albert, and C. S. Martens. 1994. Field and laboratory studies of methane oxidation in an anoxic marine sediment : evidence for a methanogenic–sulfate reducer consortium. *Global Biogeochemical Cycles*. 8 : 451–463.
- Holmes, A. J., N. J. P. Owens, and J. C. Murrell. 1996. Molecular enrichment cultures of marine methane oxidizing bacteria. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* 2003 : 27–38.
- Hope, D., Dawson, J. J. C., Cresser, M. S., and Billet, M. F. A method for measuring free CO₂ in upland streamwater using headspace analysis. *J. Hydrol.* 1995, 1666, 14.
- Hope, D., S. M. Palmer, M. F. Billet, and J. J. C. Dawson. 2001. Carbon dioxide and methane evasion from a temperate peatland stream. *Limnology and Oceanography*. 46 : 847–854.
- Houghton, J.T., Ding, Y., Griggs, D.J., Noguer M., van der Linden P.J., Dai X., Maskell K., and C.A. Johnson. (2001), *Climate Change 2001 : The Scientific Basis*. Cambridge University Press, New York.
- Houghton, R. A. 1999. The annual net flux of carbon to the atmosphere from changes in land use 1850–1990. *Tellus*. 51B : 298–313.
- Houghton, R. A. 2003. Revised estimates of the annual net flux of carbon to the atmosphere from changes in land use and land management 1850–2000. *Tellus* 55B : 378–390.
- Huynh F., Demagistri L, Garrouste V., Charron C., Panechou K., Gardel A., Hernandez B., Loubry D. 1996 Cartographie de la retenue du barrage de Petit-Saut aux cotes 31 et 35 mètres. Convention ORSTOM/EDF, Paris.
- Imboden D., and A. Wüest. 1995. Mixing mechanisms in Lakes. p. 83-138. In A. Lerman et al. [Eds]. *Physics and Chemistry of Lakes*. Springer-Verlag.
- IPCC, 2001 : *Climate Change 2001 : The Scientific Basis*. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Houghton, J.T., Y. Ding, D.J. Griggs, M. Noguer, P.J. van der Linden, X. Dai, K. Maskell, and C.A. Johnson (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 881pp.
- Iversen N., and B. B. Jorgensen. 1985. Anaerobic methane oxidation rates at the sulfate-methane transition in marine sediments from Kattergat and Skagerrak (Denmark). *Limnol. Oceanogr.* 30 : 944-955.

- Iversen, N., R. S. Oremland, and J.K. Klug. 1987. Big Soda Lake (Nevada). 3. Pelagic methanogenesis and anaerobic methane oxidation. *Limnol. Oceanogr.* 32 : 804-814.
- Jähne, B., Munnich, K. O., Bosinger, R., Dutzi, A., Huber, W. and Libner, P. On parameters influencing air-water exchange. *J. Geophys. Res.* 1987, 92, 1937-1949.
- Jannasch, H.W. 1975. Methane oxidation in Lake Kivu (central Africa). *Limnol. Oceanogr.* 20 : 860-864.
- Joehnk, K.D., and L. Umlauf. 2001. Modelling the metalimnetic oxygen minimum in a medium size alpine lake. *Ecological Modelling.* 136 : 67-80.
- Jorgensen, L. 1985. Methane oxidation by *Methylosinus trichosporium* measured by membrane-inlet mass spectrometry. pp : 287-294 : In R. K. Poole, and C. S. Dow [Eds]. *Microbial gas metabolism : mechanistic, metabolic and biotechnological aspects.* Academic Press.
- Joye, S. B., T. L. Connell, L.G. Miller, R. S. Oremland, and R. S. Jellison. 1999. Oxidation of ammonia and methane in an alkaline, saline lake. *Limnol. Oceanogr.* 44 : 178-188.
- Junk W.J. and Nunes de Mello J.A.S. 1987. Impactos ecologicos das represas hidrelétricas na Bacia Amazônica brasileira. *Tübinger Geographische Studies.* 95 : 367-385.
- Keeling, C.D. and T.P. Whorf. 2005. Atmospheric CO₂ records from sites in the SIO air sampling network. In *Trends : A Compendium of Data on Global Change.* Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Tenn., U.S.A.
- Keller, M., and R.F. Stallard. 1994. Methane emission by bubbling from Gatun Lake, Panama. *J. Geophys. Res.* 99 : 8307-8319.
- Kelly C.A., Rudd J.M.W, St Louis V.L. and T. Moore. 1994. Turning attention to reservoir surfaces, a neglected area in greenhouse study, *Eos Trans. AGU,* 75 : 332-333.
- Kelly C.A., Rudd J.W.M., Bodaly R.A., Roulet N.P., St Louis V.L., Heyes A., Moore T.R., Shiff S., Aravena R., Scott K.J., Dyck B., Harris R., Warner B. and Edwards G. (1997), Increases in fluxes of greenhouse gases and methyl mercury following flooding of an experimental reservoir. *Env. Sci. Technol.* 31, 1334-1344.
- Kempe, S. 1979. Carbon in the Rock Cycle. B. Bolin et al. [Eds]. *The Global Carbon Cycle, SCOPE Report N ° 13,* Chichester, Wiley. pp 343-378.
- Khalil, M. A. K., and R. A. Rasmussen. 1987. Atmospheric methane : trends over the last 10 000 years. *Atmospheric environment.* 21 : 2445-2452.
- Khalil, M. A. K., M. J. Shearer, and R. A. Rasmussen. 2000. Methane sinks, dis-

- tribution, and trends. Atmospheric methane. M. A. K. Khalil [Ed]. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Khmelenina, V. N., B. Eshinimaev, M. G. Kalyuzhanya, and Y. A. Trotsenko. 2000. Potential activity of methane and ammonium oxidation by methanotrophic communities from the soda lakes of southern transbaikal. *Mikrobiologiya*. 69 : 460–465.
- Kiehl, J. T., and K. E. Trenberth. 1997. Earth's annual global mean energy budget. *Bull. Am. Met. Soc.* 78 : 197–208.
- Kiene, R. P., R. S. Oremland, A. Catena, L. G. Miller, and D. G. Capone. 1986. Metabolism of reduced methylated sulfur compounds in anaerobic sediments and by a pure culture of an estuarine methanogen. *Appl. Environ. Microbiol.* 52 : 1037–1045.
- King G. M. 1990. Dynamics and control of methane oxidation in a Danish wetland sediment. *FEMS Microbiology Ecology*. 74 : 309–324.
- King, G., M. 1994. Methanotrophic associations with roots and rhizomes of aquatic vegetation. *Appl. Environ. Microbiol.* 60 : 3220–3227.
- Kling, G. W., G. W. Kipphut, and M. C. Miller. 1991. Arctic lakes and streams as gas conduits to the atmosphere : implications for tundra carbon budgets. *Science*. 251 : 298–301.
- Kortelainen, P., J. T. Huttunen, T. Väisänen, T. Mattsson, P. Karjalainen, P. J. Martikainen. 2000. CH₄, CO₂ and N₂O supersaturation in 12 finnish lakes before and after ice-melt. *Verh. Int. Ver. Limnol.* 27 : 1410–1414.
- Koschorreck M., and R. Conrad. 1993. Oxidation of atmospheric methane in soil : Measurements in the field, in soil cores and in soil sample. *Glob. Biogeochem. Cycles*. 7 : 109–121.
- Kremer J.N., Nixon S.W., Buckley B., Roques P. 2003 Technical note : Conditions for using the floating chamber. Method to estimate air-water gas exchange. *Estuaries*. 26 : 985–990.
- Kremer, J. N., Reischauer, A. and D'Avanzo, C. Estuary-specific variation in the air-water gas exchange coefficient for oxygen. *Estuaries*. 2003b, 26, 829–836.
- Kristensen E., Ahmed S.I., and Devol A.H. 1995. Aerobic and anaerobic decomposition of organic matter in marine sediments : which is faster ? *Limnol. Oceanogr.* 40, 1430– 1437.
- Lambert, M., and J.-L. Fréchet (2004), Analytical techniques for measuring fluxes of CO₂ and CH₄ from hydroelectric reservoirs and natural water bodies, in *Greenhouse Gas Emissions : Fluxes and Processes. Hydroelectric Reservoirs and Natural Environments*, edited by A. Tremblay, L. Varfalvy, C. Roehm and M. Garneau, pp 37–60, Environmental Science Series, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.

- Le Mer, J., and P. Roger. 2001. Production, oxidation, emissions and consumption of methane in soils : A review. *Eur. J. Soil Biol.* 37 : 25–50.
- Leuning, R., and M. J. Judd, The relative merits of open- and closed-path analysers for measurement of eddy fluxes, *Global Change Biol.* 1996, 2, 24–253
- Lidstrom, M. E. 1983. Methane consumption in Framvaren, an anoxic marine fjord. *Limnology and Oceanography.* 28 : 1247–1251.
- Lidstrom, M. E., and L. Somers. 1984. Seasonal study of methane oxidation in Lake Washington. *Appl. Environ. Microbiol.* 47 : 1255-1260.
- Liikanen, A., J. T. Huttunen, K. Valli, and P. J. Martikainen. 2002. Methane cycling in the sediment and water column of mid-boreal hyper-eutrophic Lake Kevätön, Finland. *Arch. Hydrobiol.* 154 :585-603.
- Liss P. S., Balls P. W., Martinelli F. N., Coantic M. The effect of evaporation and condensation on gas transfer across an air-water interface. *Oceanologica Acta.* 1981, 4, 129-138.
- Liss, P. and Merlivat L. Air-sea exchange rates : introduction and synthesis. In : *The role of air-sea exchanges in geochemical cycling*, (eds. P. Buat-Ménard), Reidel, Dordrecht, 1986, 113-127.
- Liss, P. S., and P. G. Slater. 1974. Flux of gases across the air–sea interface. *Nature.* 247 : 181–184.
- MacIntyre, S., Wanninkhof, R. and Chanton J. P. Trace gas exchange across the air-water interface in freshwaters and coastal marine environments. In : *Biogenic trace gases : Measuring emissions from soil and water*, (eds. P. A. Watson and R. C. Harriss), Blackwell, 1995, 52–97.
- Mackay D. and W.Y. Shiu. 1981. A critical review of Henry’s law constants for chemicals of environmental interest. *J. Phys. Chem.* 10 : 1175-1199.
- Mann, J and Lenschow, D. H. Errors in airborne flux measurements. *J. Geophys. Res.* 1994, 99, 519-526.
- Marino, R. and Howarth, R. W.. Atmospheric oxygen-exchange in the Hudson River - dome measurmements and comparison with other natural waters. *Estuaries.* 1993, 16, 433–445.
- Marsaleix, P., C. Estournel, V. Kondrachoff, and R. Véhil. 1998. A numerical study of the formation of the Rhône River. *J. Mar. Syst.* 14 : 99–115.
- Marshall J. S. and Palmer W. M. The distribution of raindrops size. *J. Meteorol.* 1948, 5, 165-166.
- Mash, H., Westerhoff, P. K., Baker, L. A., Nieman, R.A. and M.-L. Nguyen (2004), Dissolved organic matter in Arizona reservoirs : assessment of carbonaceous sources *Organic Geochem.* 35, 831-843.
- Matthews, C. J. D., Saint-Louis, V. L. and Hesslein, R. H. Comparison of three

- techniques used to measure diffusive gas exchange from sheltered aquatic surfaces. *Environm. Sc. Techn.* 2003, 37, 772–780.
- Matvienko, B., Sikar, E., Rosa, L.P., dos Santos, M.A., de Filippo, R., and A.C.P. Cimblaris (2000) Gas release from a reservoir in the filling stage. *Verh. Internat. Verein. Limnol.* 27, 1915-1919.
- Mayorga, E., A. K. Aufdenkampe, C. A. Masiello, A. V. Krusche, J. I. Hedges, P. D. Quay, J. E. Richey and T. A. Brown. 2005. Young organic matter as a source of carbon dioxide outgassing from amazonian rivers. *Nature.* 436 : 538–541.
- McGillis W. R., Edson J. B., Ware J. D., Dacey J. W. H., Hare J. E., Fairall C. W., Wanninkhof R. Carbon dioxide flux techniques performed during GasEx-98. *Mar. Chem.* 2001, 75, 267-280.
- McInerney, M. J. 1988. Anaerobic hydrolysis of fermentation of fats and proteins. In *Biology of anaerobic microorganismes*, edited by A. J. B. Zehnder. pp 373–415. J.Wiley & Sons, New York.
- Meon, B., and D. Kirchman (2001), Dynamics and molecular composition of dissolved organic material during experimental phytoplankton blooms, *Mar. Chem.* 75, 185-199.
- Middelburg, J. J., Nieuwenhuize J., Iversen N., Hoegh N., de Wilde H., Helder W., Seifert R., and Christof O. 2002. Methane distribution in tidal estuaries. *Biogeochemistry.* 59 : 95–119.
- Miyajima, T., E. Wada, Y. Ba, and P. Vijarnsorn. 1997. Anaerobic mineralisation of indigenous organic matters and methanogenesis in tropical wetland soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 61 : 3739–3751.
- Mortimer, C.H., 1981. The oxygen content of air-saturated fresh-waters over ranges of temperature and atmospheric pressure of limnological interest. *Mitt. Int. Verein. Limnol.* 21, 1–23.
- Murase, J., and A. Sugimoto. 2005. Inhibitory effect of light on methane oxidation in the pelagic water of a mesotrophic lake (Lake Biwa, Japan). *Limnol. Oceanogr.* 50 : 1339-1343.
- Nedwell, D. B. 1984. The input and mineralization of organic carbon in anaerobic aquatic sediments. *Adv. Microb. Ecol.* 7 : 93–131.
- Neue H.U., Roger P.A. 1994. Potential of methane emission in major rice ecologies. In : Zepp R.G. [Ed.]. *Climate Biosphere Interaction : Biogenic Emissions and Environmental Effects of Climate Change.* John Wiley and Sons. pp. 65–93.
- Nouchi I., Hosono T., Aoki K., Minami K. 1994. Seasonal variation in methane flux from rice paddies associated with methane concentration in soil-water, rice biomass and temperature, and its modeling. *Plant. Soil.* 161 : 195–208.

- O'Connor, D. J., and W. E. Dobbins. 1958. Mechanism of reaeration in natural streams. *Trans. Am. Soc. Civ. Eng.* 123 : 641–684.
- Olson, J.S., Watts, L.J., and L.J. Alison (1983) Carbon in live vegetation of major world ecosystems, report, Environ. Sc. Div. Oak Ridge Nat. Lab. Oak Ridge, Tenn.
- Oremland R. S., Marsh L. M., Polcin S. 1982. Methane production and simultaneous sulphate reduction in anoxic, salt marsh sediments. *Nature.* 269 : 143-145.
- Peretyazhko, T., P. van Cappellen, C. Meile, M. Coquery, M. Musso, P. Reigner and L. Charlet. 2005. Biogeochemistry of major redox elements and mercury in a tropical reservoir Lake (Petit-Saut, French Guiana). *Biogeochem.* 11 : 33-55.
- Peters V., and R. Conrad. 1995. Methanogenic and other strictly anaerobic bacteria in desert soil and other oxic soils. *Appl. Env. Microbiol.* 61 : 1673–1676.
- Pinazo, C., P. Marsaleix, B. Millet, C. Estournel, R. Véhil. 1996. Spatial and temporal variability of phytoplankton biomass in upwelling areas of north-western Mediterranean : a coupled physical and biogeochemical approach. *J. Mar. Syst.* 7 : 161–191.
- Pinazo, C, P. Marsaleix, B. Millet, C. Estournel, V. Kondrachoff, and R. Véhil. 2001. Phytoplankton variability in summer in the northwestern Mediterranean : modelling of the wind and the freshwater impacts. *Journal of Coastal Research.* 17 : 146–161.
- Plattner G.-K., F. Joos, and T.F. Stocker. 2002. Revision of the global carbon budget due to changing air–sea oxygen fluxes. *Global Biogeochem. Cycles.* 16 : doi : 10.1029/2001GB001746.
- Raymond, P. A. and Cole, J. J. Gas exchange in rivers and estuaries : choosing a gas transfer velocity. *Estuaries.* 2001, 24, 312–317.
- Raynaud, D., Jouzel, J., Barnola, J.M., Chappellaz, J., Delmas, R.J. and C. Lorius (1993), The ice record of greenhouse gases. *Science*, 259, 926-934.
- Reeburgh, W. S., S. C. Whalen, and, M. J. Alperin. 1993. The role of methylo-trophy in the global methane budget. In : J. C. Murrell and D. P. Kelly [Ed.]. *Microbial growth on C1 compounds.* Andover, UK, pp 1–14.
- Richard S. 1996 La mise en eau de la retenue hydroélectrique de Petit-Saut (Guyane) : hydrochimie et hydrobiologie. Thèse de doctorat de l'Université de Marseille I.
- Richard S., Gosse P., Gregoire A., Delmas R. and Galy–Lacaux C. 2004. Impact of methane oxidation in on tropical reservoir on greenhouse gases fluxes and water quality. Chap.22. In : *Greenhouse gases emissions from natural envi-*

- ronments and hydroelectric reservoirs : fluxes and processes, A. Tremblay, L. Varfalvy, C. Roehm and M. Garneau (Eds) Springer-Verlag.
- Richard, S., Galy-Lacaux, C., Arnoux, A., Cerdan, Ph., Delmas, R., Dumestre, J.-F., Gosse, P., Horeau, V., Labroue, D., and C. Sissakian (2000) Evolution of physico-chemical water quality and methane emissions in the tropical hydroelectric reservoir of Petit Saut (French Guiana), *Verh. Internat. Verein. Limnol*, 27, 1454-1458.
- Richey J.E., Devol A.H., Victoria R., Wofsy, S. 1988. Biogenic gases and the oxidation and reduction of carbon in the amazon River and floodplain waters. *Limnology and Oceanography*, 33 : 551-561.
- Richey, J. E., J. M. Melack, A. K. Aufdenkampe, V. M. Ballester, and L. Hess. 2002. Outgassing from amazonian rivers and wetlands as a large tropical source of atmospheric CO₂. *Nature*. 416 : 617–620.
- Richey, J.E., Devol, A.H., Wofsy, S.C., Victoria, R., and M.N.G. Riberio. 1988. Biogenic gases and the oxidation and reduction of carbon in Amazon river and floodplain waters, *Limnol. Oceanogr.* 33, 551-561.
- Rosa L. P., and Dos Santos M. A. 1998. Dams and Climate Change, Proceedings of International Workshop on Hydrodams, Lakes and Greenhouse Gas Emissions, December 4-5, Rio de Janeiro, Brazil, 1998.
- Rosa L. P., Dos Santos M.A. Matvienko B., Sikar E., Lourenço R.S.M. and Menezes C.F. 2003. Biogenic gas production from major Amazon reservoirs, Brazil, *Hydrol. Process.* 17, 1443-1450.
- Rosa L.P. and Schaeffer R. 1994. Greenhouse gas emissions from hydroelectric reservoirs. *Ambio* 23 : 164-165.
- Roslev P., King G. M. 1994. Survival and recovery of methanotrophic bacteria starved under oxic and anoxic conditions. *Applied Environmental Microbiology*. 60 : 2602-2608.
- Roslev P., King G. M. 1995. Aerobic and anaerobic starvation metabolism in methanotrophic bacteria. *Applied Environmental Microbiology*. 61 : 1563-1570.
- Rudd J., Hamilton R., Campbell N. 1976. Factors controlling methane oxidation in shield lakes : The role of nitrogen fixation and oxygen concentration. *Limnology and Oceanography*. 21(3) : 357-364.
- Rudd, J. W. M., A. Furutani, R. J. Flett, and R. D. Hamilton. 1976. Factors controlling methane oxidation in shield lakes : the role of nitrogen fixation and oxygen concentration. *Limnol. Oceanogr.* 21 : 357-364.
- Rudd, J. W., and R. D. Hamilton. 1975. Factors controlling rates of methane oxidation and the distribution of the methane oxidizers in a small stratified lake. *Arch. Hydrobiol.* 75 : 522-538.

- Rudd, J. W., R. D. Hamilton, and N. E. R. Campbell. 1974. Measurements of microbial oxidation of methane in lake water. *Limnol. Oceanogr.* 19 : 519-524.
- Rudd, J.W.M., R. Harris, C.A. Kelly, and R.E. Hecky. 1993. Are hydroelectric reservoirs significant sources of greenhouse gases? *Ambio*, 22, 246-248.
- Saint Louis V., C. Kelly, E. Duchemin, J. W. M. Rudd, and D. M. Rosenberg. 2000. Reservoirs as sources of greenhouse gases to the atmosphere : a global estimate. *Biosciences*. 50 : 766-775.
- Sansone, F. J., C. S. Martens. 1978. Methane oxidation in Cape Lookout Bight, North Carolina. *Limnology and Oceanography*. 23 : 349-355.
- Sarmiento, J. L., and N. Gruber. 2002. Sink for anthropogenic carbon. *Physics Today*. 55 : 30-36.
- Sarrailh j. m. 1990 Étude du ruissellement et de l'érosion sous forêt naturelle et sous prairie. *in* : mise en valeur de l'écosystème guyanais. pp. 87-101, *inra-ctft* [eds.], sarrailh j.m. (coordinateur).
- Sauvageot H. and Lacaux J. P. The shape of average droplet size distributions. *J. Atm. Sci.* 1995, 52, 1070-1083.
- Schladow, S.G., and D.P. Hamilton. 1997. Prediction of water quality in lakes and reservoirs : Part II—Model calibration, sensitivity analysis and application. *Ecological Modelling*. 96 : 111-123.
- Schütz H., Holzapfel-Pschorn A., Conrad R., Rennenberg H., Seiler W. 1989. A three years continuous record on the influence of daytime, season and fertilizer treatment on methane emission rates from an Italian rice paddy field. *J. Geophys. Res.* 94 : 16405-16416.
- Schink, B. 1988. Principles and limits of anaerobic degradation : environmental and technological aspects. In *Biology of anaerobic microorganisms*, edited by A. J. B. Zehnder. pp 771-846. J.Wiley & Sons, New York.
- Schmidt, U., and R. Conrad. 1993. Hydrogen, carbon monoxide and methane dynamics in lake Constance. *Limnol. Oceanogr.* 38 : 1214-1226.
- Sextone, A. J., and C. N. Mains. 1990. Production of methane and ethylene in organic horizons of spruce forest soils. *Soil Biol. Biochem.* 22 : 135-139.
- Sissakian C. 1997 General presentation of Petit-Saut hydroelectric installation (French Guiana) and ecological program. *Hydroécologie Appliquée*. 1-2 : 1-21.
- Sobek, S., L. J. Tranvik, J. J. Cole. 2005. Temperature independence of carbon dioxide supersaturation in global lakes. *Global Biogeochem. Cycles*. 19, DOI : 10.1029/2004GB002264.
- Soumis, N., Duchemin E., Canuel R., and M. Lucotte. 2004. Greenhouse gas emissions from reservoirs of the Western United States. *Global Biogeochem. Cycles* 18 doi :10.1029/2003GB002197.

- Steele, L.P., P.B. Krummel, and R.L. Langenfelds. 2002. Atmospheric CH₄ concentrations from sites in the CSIRO atmospheric research GASLAB air sampling network (Oct. 2002 version). In *Trends : A Compendium of Data on Global Change*. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Tenn., U.S.A.
- Stern, D.I., and R. K. Kaufmann (1996), Estimates of global anthropogenic methane emissions. *Chemosphere* 33, 159-176.
- Striegl, R. G., and C. M. Michmerhuizen. 1998. Hydrologic influence on methane and carbon dioxide dynamics at two north-central Minnesota lakes. *Limnol. Oceanogr.* 43 : 1519-1529.
- Tremblay, A. and M. Lambert. 2004. emission de gaz à effet de serre de rivières et de réservoirs du Panama. Soumis au *Journal des Sciences de l'eau*.
- Tremblay, A., Varfalvy, L., Roehm, C. and M. Garneau (Eds.) 2004. *Greenhouse Gas Emissions : Fluxes and Processes. Hydroelectric Reservoirs and Natural Environments*, Environmental Science Series, 732 pp. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.
- Tyler S.C., Bilek R.S., Sass R.L., Fisher F.M. 1997. Methane oxidation and pathways of production in a Texas paddy field deduced from measurements of flux, delta-C-13, and delta-D of CH₄, *Global Biogeochem. Cycles* 11 : 323-348.
- Ulse C., C. Grenz, P. Marsaleix, E. Schaaf, C. Estournel, S. Meulé, and C. Pinazo. 2005. Circulation in a semi enclosed bay under the influence of strong fresh water input. *J. Mar. Syst.* 56 : 112-132.
- Upstill-Goddard R. C., Barnes J., Frost T., Punshon S. and Owens N. J. P. 2000. Methane in the Southern North Sea : low salinity inputs, estuarine removal and atmospheric flux. *Glob Biogeochem Cycles* 14 : 1205-1217.
- Utsumi, M., Y. Nojiri, T. Nakamura, T. Nozawa, A. Otsuki, and H. Seki. 1998a. Oxidation of dissolved methane in a eutrophic, shallow lake : Lake Kassumigaura, Japan. *Limnol. Oceanogr.* 43 : 471-480.
- Utsumi, M., Y. Nojiri, T. Nakamura, T. Nozawa, A. Otsuki, N. Takamura, M. Watanabe, and H. Seki. 1998b. Dynamics of dissolved methane and methane oxidation in dimictic Lake Nojiri during winter. *Limnol. Oceanogr.* 43 : 10-17.
- Van den Pol-van Dasselaar A., Oenema O. 1999. Methane production and carbon mineralisation of size and density fractions of peat soils. *Soil Biol. Biochem.* 31 : 877-886.
- Vaquier A., Pons V., Lautier J. 1997 Distribution spatio-temporelle du phytoplancton dans le réservoir de Petit-Saut. *Hydroécologie Appliquée.* 1-2 : 169-193.

- Venkiteswarran, J. J., and S. L. Schiff. 2005. Methane oxidation : isotopic enrichment factors in freshwater boreal reservoirs. *Appl. Geochem.* 20 : 683-690.
- Vogels, G. D., J. T. Keljens, and Van der Drift. 1988. Biogeochemistry of methane production. In *Biology of anaerobic microorganismes*, edited by A. J. B. Zehnder. pp 707–770. J.Wiley & Sons, New York.
- Wanninkhof R. and Bliven L. Relation between gas exchange, wind speed and radar backscatter in large wind-wave tank. *J. Geophys. Res.* 1991, 96, 2785-2796.
- Wanninkhof, R. Relationship between gas exchange and wind speed over the ocean. *J. Geophys. Res.* 1992, 97, 7 373-7 382.
- Wanninkhof, R., Ledwell, J. R. and Broecker, W. S. Gas exchange wind speed relationship measured with sulfur hexafluoride on a lake. *Science.* 1985, 227, 1224-1226.
- Ward B., Wanninkhof R., McGillis W. R., Jessup A. T., DeGrandpre M. D., Hare J. E., Edson J. B. 2004. Biases in the air-sea flux of CO₂ resulting from ocean surface temperature gradient. *J. geophys. Res.* DOI : 10.1029/2003JC001800.
- Weiss RF. Carbon dioxide in water and seawater : the solubility of a non-ideal gas. *Mar. Chem.* 1974, 2, 203-215.
- Westrich, J.T., and R.A. Berner. 1984. The role of sedimentary organic matter in bacterial sulfate reduction : the G-model tested, *Limnol. Oceanogr.* 29, 236-249.
- Whiting G.J., Chanton J.P. 1992. Plant-dependent CH₄ emission in subarctic Canadian fen, *Global Biogeochem. Cycles.* 6 : 225–231.
- Whitman, W. B. 1985. Methanogenic bacteria. In *The bacteria : archeabacteria*, vol. 8, edited by C. R. Woese and R. S. Wolfe. pp 3–84. Academic Press Inc., New York.
- Wittenbury, R., K. C. Phillips, and J. F. Wilkinson. 1970. Enrichment, isolation and some properties of methane-utilizing bacteria. *J. Gen. Microb.* 61 : 205-218.
- Woolf, D. K. 2005. Parametrization of gas transfer velocities and sea-state-dependant wave breaking. *Tellus.* 57B : 87–94.
- Wuebbles D. J., and K. Hayhoe. 2002. Atmospheric methane and global change. *Earth-Sci. Reviews.* 57 : 177-210.
- Yamamoto, S., J. B. Alcauskas, and T. E. Crozier. 1976. Solubility of methane in distilled water and seawater. *J. Chem. Eng. Data.* 21 : 78-80.
- Zappa, C., Raymond, P. A., Terray, E. A., and McGillis W. R. Variation in surface turbulence and the gas transfer velocity over a tidal cycle in a macrotidal estuary. *Estuaries.* 2003, 26 : 1401-1415.

- Zehnder, A. J. B., K. Ingvorsen, and T. Marty. 1982. Microbiology of methanogenic bacteria. *Anaerobic digestion*, Elsevier, Amsterdam, pp 45–68.
- Zhou, X., and K. Mopper. 1997. Photochemical production of low-molecular-weight carbonyl compounds in seawater and surface microlayer and their air-sea exchange. *Marine Chemistry*. 56 : 201–213.

ANNEXE A¹

In-Situ measurements of dissolved gases (CO₂ and CH₄) in a wide range of concentrations in a tropical reservoir using an equilibrator

Abstract An equilibrator system connected to an infra red photo acoustic gas analyzer was used in order to measure directly in situ the concentrations of dissolved CO₂ and CH₄ in waters of a tropical reservoir (Petit-Saut, French Guiana). The performance of the system was tested both on a vertical profile in the stratified water body of the reservoir and in the surface waters of the river downstream the dam. Results agreed with conventional GC analysis at $\pm 15\%$ in a wide range of concentrations (CO₂ : 50 – 400 $\mu\text{mol. L}^{-1}$ and CH₄ : 0.5 – 350 $\mu\text{mol. L}^{-1}$ corresponding to gas partial pressures of respectively 1 700 – 13 000 and 12 – 8 800 μatm). The time needed for in situ measurements was equivalent to water sampling, time for GC analysis in the laboratory being suppressed. The continuous monitoring of gas concentrations during 24 hours in the reservoir surface waters revealed rapid changes in concentrations highly significant in the daily emission budget. The system opens new perspectives for the monitoring of gas concentrations in highly dynamic systems like tropical reservoirs.

Introduction

In the context of global warming, the quantification of greenhouse gases emissions from the Earth surface is recognized as a priority. Recently, artificial reservoirs, particularly in the tropics have been identified as significant CO₂ and CH₄ sources to the atmosphere (Galy-Lacaux et al., 1997, 1999 ; St Louis et al. 2000 ; Rosa et al. 2003). The Petit-Saut hydroelectric reservoir on the Sinnamary River in French Guiana, impounded in 1994, is a typical example of a man-induced modification of the continental surface that has drastically changed the CO₂ and CH₄ exchanges with the atmosphere. Owing to the microbial decomposition of flooded biomass composed of primary tropical forest, this reservoir emits large amounts of CO₂ and CH₄ to the atmosphere (Galy-Lacaux et al. 1997 ; 1999). Gaseous emissions in the Petit Saut system occur through four major pathways (Galy-Lacaux et al. 1999 ; Delmas et al. 2001) : (1) the bubbling flux, which occurred mainly during the first 2 years after impounding in the reservoir areas shallower than 10 m ; (2) the diffusive flux from the reservoir surface ; (3) the degassing at the aerating weir downstream the dam, when bottom anoxic waters rich in CO₂ and CH₄ pass through the turbines and get in contact with the atmosphere ; (4) the diffusive flux from the Sinnamary River downstream the dam. Diffusive CO₂ and CH₄ fluxes depend on the concentration gradient between the surface water and the atmosphere, which is controlled by the gas concentration in the surface water and on the gas transfer velocity. Fluxes can either be measured directly

¹Ce chapitre fait l'objet d'une publication : Gwenaël Abril, Sandrine Richard, and Frédéric Guérin. Science of the Total Environment

using floating chambers or be calculated using a gas transfer velocity parameterized as a function of wind speed (Cole and Caraco 1998). Both techniques generally show a good agreement (e.g. Kelly et al. 1997). Degassing fluxes can be computed from the difference in depth integrated water column concentrations upstream and downstream the dam. The quantification of CO₂ and CH₄ emissions from reservoirs thus requires accurate measurements of dissolved gas concentrations. In addition, measurements must be performed at a frequency that adequately reflects the temporal variations of concentrations and fluxes at inter-annual, seasonal and daily timescales. In a tropical reservoir like Petit Saut, gas concentrations may vary rapidly : from daytime to nighttime due to intense photosynthetic activity ; throughout a single day due to storms and/or thermal wind events that may partly destratify the water body ; in a few days at the beginning of the rainy season when river discharge rapidly increases and residence time of water in the reservoir decreases. This variability is difficult to apprehend with classical sampling/analysis techniques. Recently, new techniques have been developed in order to measure continuously CO₂ concentrations in systems with rapid temporal variations like estuaries (Frankignoulle et al. 2001) and with large spatial variations like stratified lakes (Browne 2004). Here we describe the performance tests of an equilibrator which allows a continuous (2 min interval) recording of the concentrations of both dissolved CO₂ and dissolved CH₄ in the water. Tests were performed in the Petit-Saut reservoir, a system where gas concentrations vary over a wide range from low values in the epilimnion, to extremely high ones in the hypolimnion and in the river downstream the dam. Compared to previous studies with this type of equipment (Frankignoulle et al. 2001 ; Middelburg et al. 2002), the originalities of our results are the simultaneous measurements of CO₂ and CH₄ in a very wide range of concentrations and the performance of vertical profiles in the water column. An example of a 24-h record is finally presented and illustrates the potentiality of the equilibrator system.

Material and methods

The Equilibrator system is similar to the one of Frankignoulle et al. (2001) with few differences. It consists in a 3 liters plexiglas cylinder (diameter 8 cm, height 60 cm) filled with glass marbles, where water flows at 1.5 l.min⁻¹ from the top to the bottom. Due to the presence of the marbles, the air volume in the equilibrator is minimized to 0.5 l, whereas the surface gas exchange is maximized to 1.2m². The water inlet is connected to a submerged pump at 10 cm below the water surface when performing surface measurements and to a peristaltic pump with a 20m tygon tube when performing vertical profiles in the water column. The air inlet at the bottom of the cylinder is connected to an aquarium air pump, which maintains a slight overpressure (1.5 bar) at the equilibrator bottom. The air outlet is connected to a gas analyzer (Brel and Kjaer type 1312), which allows a CH₄ and CO₂ measurement every 2 minutes. The analyzer is based on the photoacoustic infrared detection method as described in Middelburg et al. (1996). The analyzer is equipped with

an air pump that operates at a flow of $1.8 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$. Prior to analysis, the gas circuit is purged during 40 sec, which allows the renewal of all the gas contained in the equilibrator. The gas sample is then trapped in the measurement chamber during 60 sec for analysis. The analyzer was calibrated before the cruise by comparison with GC analysis. It was set on a closed circuit containing 1 l of gas and equipped with a rubber septum which allowed sampling and injection of pure CH_4 and CO_2 with a syringe in order to obtain different concentrations. The calibration was linear on ranges of 0 – 25000 μatm for CO_2 and 0 – 10000 for CH_4 . Gas concentrations were calculated from partial pressures using the solubilities given by Weiss et al. (1974) for CO_2 and Yamamoto et al. (1976) for CH_4 .

The performances of the system were tested in December 2003 on a vertical profile in the Petit Saut Reservoir and in surface waters every 10 km along a 90 km transect on the Sinnamary river and estuary downstream the dam. Results of the equilibrator were compared to sampling and GC analysis. Note that the headspace – CG/TCD technique is appropriate to measure dissolved CO_2 in this system because waters are acid (5.6) and have a low alkalinity ($0.2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) (Hope et al. 1995). Finally, the equilibrator was used to monitor continuously the surface CO_2 and CH_4 concentrations during a complete 24-h cycle.

Results and Discussion

Figure 1 shows the CO_2 and CH_4 partial pressures recorded by the equilibrator system on the Sinnamary River and estuary downstream the dam. The 0-40km section was sampled every 10 km the first day and the 60-90km section the day after. The boat was sailing between stations but was left drifting during measurements. CH_4 decreased downstream the dam from 138 to $0.5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ($p\text{CH}_4$ 3400 to 12 μatm); CO_2 remained extremely high at around $300 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ($p\text{CO}_2$ around 10000 μatm), except at the estuarine station ($204 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; 6500 μatm). At all stations the stabilization of the equilibrator was fast (1-2 measurements i.e. 2-4 min) even when concentrations were very different from one station to the other. The equilibrator also revealed rapid changes in concentrations while drifting, which would be difficult to apprehend by discrete sampling. In particular, at the 50 km station, CH_4 decreased very suddenly during the 15 min measurements, for a boat drift of approximately 500 m (figure 1.b.). Figure 2 shows the $p\text{CO}_2$ and $p\text{CH}_4$ record while performing a vertical profile in the reservoir water body. The water column is partitioned into an oxic epilimnion with moderate gas concentrations and an anoxic hypolimnion highly enriched in CO_2 and CH_4 . An oxygen probe set at the tube end allowed to localize the oxycline at 6 meters depth. The use of a peristaltic pump with a tube 20 m long increased the response time of the system. Nevertheless, the maximum response time was 12 minutes at 7 m depth. The systems thus allows to obtain a CO_2 and CH_4 complete profile in about two hours, i.e. the time generally needed for sampling for GC analysis and performing an oxygen profile with the probe. The comparison of results from the equilibrator with those

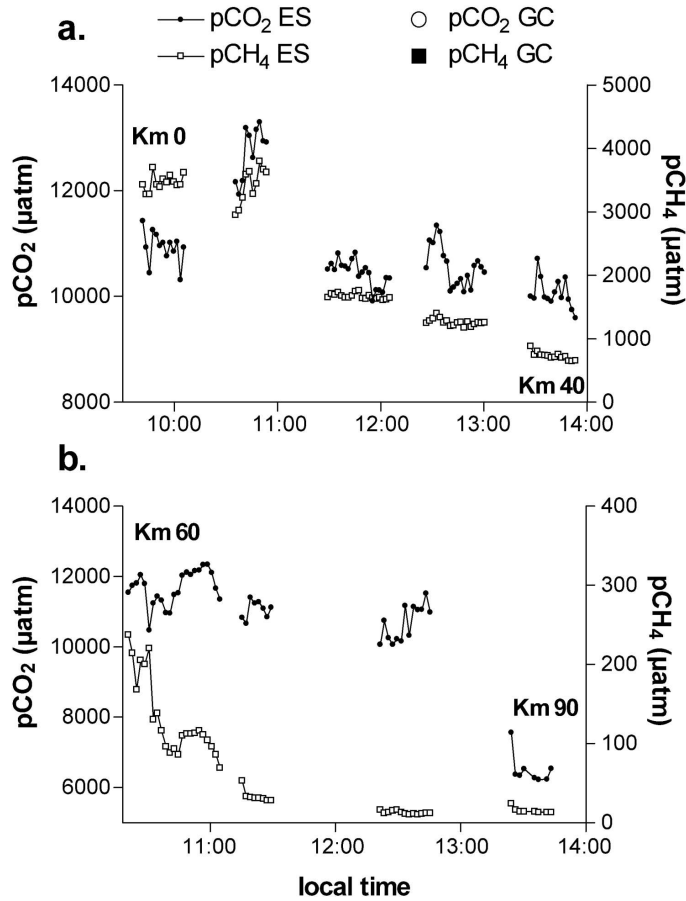


FIG. 1 – Partial pressures (in μatm) of CO_2 (circles) and CH_4 (squares) recorded by the equilibrator system (small symbols) and measured by standard sampling GC analysis (large symbols) in surface waters, while sailing downstream the Sinnamary River and estuary. Measurements were performed every 10 km the December 4, 2003 on the 0-40 km section (panel a) and the December 5, 2003 on the 60-90 km section (panel b). The boat was left drifting during measurements every 10 km. Note the different scales for CH_4 on the right axis.

from GC analysis showed slopes of 0.92 ± 0.17 for CO_2 and 1.11 ± 0.15 for CH_4 with no significant intercept. Owing to the very large range of concentrations the consistency of the two methods can be considered as very good. The agreement was not as good in the very low concentration range for CH_4 ($<20 \mu\text{atm}$) at the most downstream stations on the Sinnamary river. There, the equilibrator gave CH_4 concentrations about 50-70% higher than GC analysis. This must be attributed to a memory effect in the equilibrator, traces of CH_4 from the upstream stations probably remaining bound on the marble and/or plexiglass surfaces. Nevertheless, the equilibrator system is largely accurate enough for monitoring programs and for computations of gas budgets in hydrosystems with high concentrations like tropical reservoirs. In addition, it suppresses a large part of the laboratory work (though weekly calibration of the gas analyzer is recommended) and allows continuous monitoring.

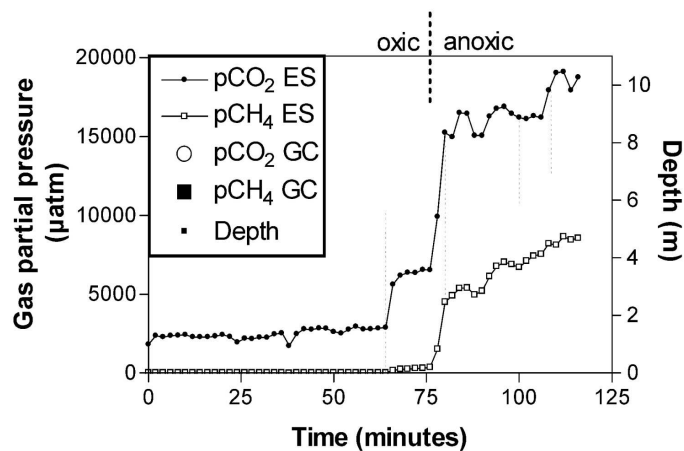


FIG. 2 – Partial pressures (in μatm) of CO_2 (circles) and CH_4 (squares) recorded by the equilibrator system (small symbols) and measured by standard sampling GC analysis (large symbols), while performing a vertical profile in the Petit-Saut reservoir. Sampled depths were surface; 0.5; 1; 3; 5; 5.5; 6 and 7 meters. The depth of the oxycline was localized with an oxygen probe. The response times of the equilibrator are schematized by the dotted vertical lines.

In order to illustrate the potentiality of our system in terms of monitoring, we show in figure 3 a continuous 24 h record in surface waters of the Petit Saut reservoir, at a station located just upstream the dam. The first day was very sunny with high insolation and relatively low wind. The night was characterized by heavy tropical storms with wind speeds often exceeding $6 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ and rainfall reaching $36 \text{ mm}\cdot\text{h}^{-1}$. The second day was cloudy with several storms in the morning. CO_2 showed a general diel trend with higher concentrations at night, which might be explained by changes both in the photosynthesis/respiration balance and in convective and turbulent vertical mixing. CH_4 showed higher concentrations during storm periods (around 00 :00 and 08 :00) due to a partial destratification of the water column and upward transport of deeper CH_4 rich waters. There was also a short-

term variability in gas surface concentrations, particularly in the morning during storms events, with a net parallelism for both gases. It thus appears that short meteorological events like storms and thermal winds play a crucial role in the gaseous emissions budget of the reservoir, having a multiplicative effect on the instantaneous atmospheric fluxes : an increase in surface concentrations by vertical mixing and an increase in the gas exchange rate by wind and rain stress at the water surface. Diel monitoring of gas concentrations at the water surface together with meteorological parameters, are therefore necessary to adequately integrate CO₂ and CH₄ fluxes. In this context, the equilibrator system offers a great potential of applications.

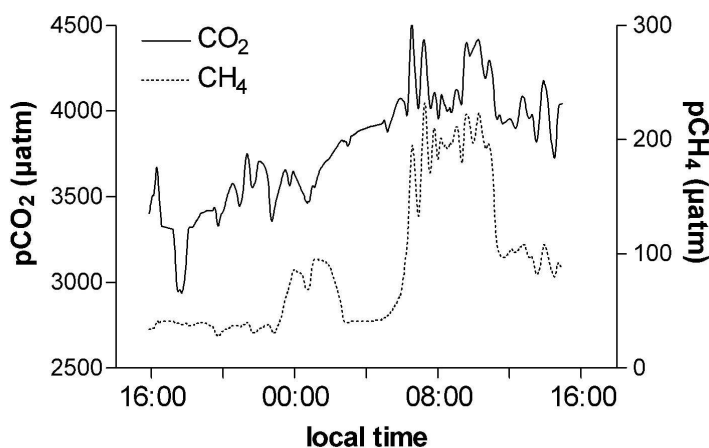


FIG. 3 – A 24-hours record of pCO₂ (full line) and pCH₄ (dotted line) in surface waters of the Petit-Saut reservoir (December 10-11, 2003).

Acknowledgements

This research was funded by Electricit de France (EDF) and the CNRS National Programs (PNCA and ECCO). We thank Alain Grégoire (EDF) for his continuous confidence and financial support, and the HYDRECO Staff for technical support. F.G. benefited from a PhD grant by EDF.

References

- Browne B.A. (2004) Pumping induced ebullition : a unified and simplified method for measuring multiple dissolved gases. *Environ. Sci. Technol.* 38 : 5729-5736
- Cole J.J. and Caraco N.F. (1998) Atmospheric exchange of carbon dioxide in a low-wind oligotrophic lake measured by the addition of SF₆. *Limnol.*

- Oceanogr. 43 : 647-656.
- Delmas R., C.Galy-Lacaux, and S. Richard (2001) Emissions of greenhouse gases from the tropical hydroelectric reservoir of Petit Saut (French Guiana) compared with emissions from thermal alternatives. *Global Biogeochem. Cycles*, 15, 993-1003.
- Frankignoulle M., Borges A. and Biondo R. (2001) A new design of equilibrator to monitor carbon dioxide in highly dynamic and turbid environments. *Water Res.*, 35(5), 1344-1347.
- Galy-Lacaux C., R. Delmas, C. Jambert, J. F. Dumestre, L. Labroue, S. Richard, and P. Gosse, (1997) Gaseous emissions and oxygen consumption in hydroelectric dams : a case study in French Guiana. *Global Biogeochem. Cycles*, 11, 471-483.
- Galy-Lacaux C., R. Delmas, G. Kouadio, S. Richard, and P. Gosse, (1999) Long-term greenhouse gas emissions from hydroelectric reservoirs in tropical forest regions. *Global Biogeochem. Cycles*, 13, 503-517.
- Hope D., Dawson J.J.C., Cresser M.S. and Billet M. F. (1995) A method for measuring free CO₂ in upland streamwater using headspace analysis. *J. Hydrol.* 1666 : 1-14.
- Kelly C.A., Rudd J.W.M., Bodaly R.A., Roulet N.P., St Louis V.L., Heyes A., Moore T.R., Shiff S., Aravena R., Scott K.J., Dyck B., Harris R., Warner B. and Edwards G. (1997) Increases in fluxes of greenhouse gases and methyl mercury following floodin of an experimental reservoir. *Environ. Sci. Technol.* 31 : 1334-1344.
- Middelburg JJ, Klaver G, Nieuwenhuize J, Wielemaker A, Haas W, Vlut T, Van der Nat FJWA (1996) Organic matter mineralization in intertidal sediments along an estuarine gradient. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 132 : 157-168.
- Middelburg JJ, Nieuwenhuize J, Iversen N, Højberg N, de Wilde H, Helder W, Seifert R, Christof O (2002) Methane distribution in tidal estuaries. *Biogeochem.* 59 : 95-119.
- Rosa L. P., Dos Santos M.A. Matvienko B., Sikar E., Lourenzo R.S.M. and Menezes C.F. 2003. Biogenic gas production from major Amazon reservoirs, Brazil *Hydrol. Process.* 17 : 1443-1450.
- Saint Louis V., C. Kelly, Duchemin E., Rudd J.W.M and Rosenberg D.M. (2000), Reservoir surface as sources of greenhouse gases to the atmosphere : a global estimate. *BioScience* 20 : 766-775.
- Weiss RF (1974) Carbon dioxide in water and seawater : The solubility of a non-ideal gas. *Mar Chem* 2 : 203-215.
- Yamamoto S., Alcauskas J.B. and Crozier T.E. (1976) Solubility of methane in distilled water and seawater. *J. Chem. Eng. Data.* 21 : 78-80.

ANNEXE B²

Sources and transfers of particulate organic matter in a tropical reservoir (Petit Saut, French Guiana) : a multi-tracers analysis using $\delta^{13}\text{C}$, C/N ratio and Pigments

Abstract Carbon cycling and organic matter transfers in the tropical Sinnamary river system (French Guiana), including a mid-stream reservoir (Petit Saut) and its estuary on the Atlantic coast, were studied during the dry season by analyzing the organic carbon isotopic ratios ($\delta^{13}\text{C-OC}$), C/N ratios and pigments contents of suspended matter, sediments, sediment traps and epiphytic and epilithic biofilms. In the River upstream as well as in surface sediments at the entrance of the reservoir and at the littoral zone of the reservoir, particulate organic matter (POM) was in majority of terrestrial origin, with a $\delta^{13}\text{C-C/N}$ signature close to the one of soil and litter collected in the surrounding forest and with high OC/total pigments ratios. High concentrations of Pheopigments a and b in these surface sediments showed that this terrestrial POM, either carried by the river and eolian transport or present in the soil before flooding, undergoes intense degradation. Deeper in the sediment, the $\delta^{13}\text{C}$ profile showed a decreasing trend with depth typical of what is found in soils, showing that the flooded soil still remains present at the reservoir bottom 10 years after flooding. At the center of the reservoir, POM in the water column, in sediment traps and in surface sediments was in majority of aquatic origin with low C/N and OC/total pigments ratios. In the oxic epilimnion at 3m depth, Chl a, Chl b and Lutein showed the predominance of Chlorophyceae to the phytoplankton community. At this depth, a C/N ratio of 21 suggests a large contribution of transparent exopolymeric particles to the bulk POM, which, in addition, was ^{13}C -depleted due to a significant contribution of methanotrophic bacteria. At 7m depth, below the oxicleine, high concentrations of BChl d and occasionally BChl c revealed the presence of anoxygenic phototrophic bacteria, namely Chlorobiaceae. In the sediment traps, Chl a, Chl b, Lutein and BChl c and BChl d confirmed the contribution of plankton to the sedimentary POM. This material was undergoing intense degradation as revealed by high concentration of pheopigments and by an increase in C/N ratio and an increase in $\delta^{13}\text{C-OC}$ with trap depth. Scytonemin was found in a biofilm developed on tree trunks at the reservoir surface and in all sediment traps. Other tracers showed however that the contribution of the biofilm to the sedimentary POM was minor compared to the planktonic source. In the Sinnamary downstream of the dam, POM became more ^{13}C -depleted showing a larger contribution of methanotrophic bacteria. Chl b, Lutein and BChl c + BChl d originating from the reservoir progressively decreased downstream as the result of mineralization. At the estuarine mouth, fucoxanthin showed the presence of diatoms and the $\delta^{13}\text{C-C/N}$ signature matched the one of POM carried by the Amazonian coastal mobile mud belt.

²Ce chapitre fait l'objet d'une publication : Alexis de Junet, Gwenaël Abril, Frédéric Guérin, Isabelle Billy and Rutger de Wit. Submitted

Introduction

Understanding the carbon cycle and organic matter (OM) sources, transfers and transformations in terrestrial and aquatic ecosystems is fundamental in the context of global change (Houghton et al., 2001). Among aquatic systems, artificial reservoirs have been recently identified as potentially significant source of carbon dioxide (CO₂) and methane (CH₄) to the atmosphere (Galy-Lacaux et al., 1999; St Louis et al., 2000). Reservoirs are particularly complex systems where multiple sources of OM coexist. First, the terrestrial OM initially flooded composed of soils, litter, leaves and trunks may remain for a long time in the system; second, terrestrial OM is carried by the rivers or by eolian transport and might settle in the reservoir, being buried or recycled; third, autochthonous OM is produced in the reservoir by phytoplankton, bacteria, macrophytes and/or biofilms. Furthermore, all these sources of OM may have very different residence time in the system, depending on their transport, bioavailability and recycling. Owing to this complexity, the origins and transfers of OM are poorly documented in reservoirs, particularly in the tropics. Most studies focus on net CO₂ and CH₄ emissions (Galy-Lacaux et al., 1999; St Louis et al., 2000; Abril et al. 2005 (Sec. 3.3)). Little is generally known on the internal processes involved in the C cycles of reservoirs including riverine inputs, sedimentation, primary production, degradation and export downstream.

The carbon isotopic composition (¹³C) of OM can be used to identify its origin in waters and sediments. (Mook and Tan 1991; Lonchouarn et al., 1999; Onstad et al., 2000). The ¹³C of terrestrial OM allows to differentiate OM from plants using the C3 pathway of CO₂ uptake (¹³C \simeq -25 to -28‰) against OM from plants employing the C4 pathway (¹³C \simeq -10 to -14‰). The ¹³C of aquatic autotrophic microorganisms depends on the ¹³C of the dissolved inorganic carbon (DIC) they take up from the water, and on the isotopic fractionation during CO₂ fixation. Since ¹³C-DIC is much more negative and variable in freshwaters than in marine waters, ¹³C-POC varies from -23 to -44‰ in freshwater phytoplankton (Mook and Tan 1991). In the case of methane-rich environments like organic-rich freshwater sediments (Boschker and Middelburg, 2002) or the water column of tropical reservoirs (Dumestre et al., 2001), the dense population of methanotrophic bacteria may significantly decrease the ¹³C of the bulk POM. Indeed, methanotrophic bacteria have a carbon isotope ratio between -60 and -110‰ (Blair, 1998; Boschker and Middelburg, 2002). Finally, in environments with an anoxic water body, strictly anaerobic and photoautotrophic bacteria that use H₂, H₂S or another reduced sulfur compound as electron donors for anoxygenic photosynthesis can also become a significant contributor to the POM pool. Sirevåg et al. (1977) have described a ¹³C for the bulk biomass of *Chlorobium limicola* (Chlorobiaceae) of 12.2 ‰, which is explained by the fact that Chlorobiaceae use the reverse TriCarboxylic Acid (TCA) cycle for the fixation of CO₂ (Buchanan and Arnold, 1990). Accordingly, Chlorobiaceae in fresh water systems are expected to be isotopically heavier (¹³C) than phytoplankton species by about 10‰.

The C/N ratio of OM also allows to distinguish between terrestrial and aquatic OM, as

well as their decomposition states. Elser et al. (2000) have shown that terrestrial plants have an average C/N ratio of 32 whereas freshwater phytoplankton has an average C/N ratio near the Redfield value of 7 and bacteria have a C/N ratio around 4 (Lee and Furhman, 1987). Furthermore, microbial decomposition of organic matter tends to increase its C/N ratio (Lehmann et al. 2002), nitrogen being mineralized faster than carbon.

Pigments and carotenoids are present in both terrestrial and aquatic photosynthetic organisms and can also be used as tracers of OM origins in aquatic systems. Some phytoplankton and bacterioplankton groups contain specific pigments that can be used as unequivocal tracers. For instance, diatoms are revealed by the presence fucoxanthin (Jeffrey et al. 1997), cyanobacteria by scytonemin, myxoxanthophyll and echinenone (Sinha et al., 1998; Hunsucker et al., 2001) and Chlorobiaceae by chlorobactene (Schouten et al., 2000). Chlorophyll b and lutein are found in Chlorophyceae but also in terrestrial plants and aquatic macrophytes (Bianchi et al., 1993a). In such a case, the carbon/pigment ratio which is much lower in phytoplankton than in higher plants, can still allow the differentiation between these two kinds of OM sources. Finally pheopigments can be used for tracing the degradation of OM from a specific origin in the aquatic system.

In the present study, we have combined these three kinds of tracers ($\delta^{13}\text{C}$, C/N and pigments) in order to characterize the OM origins and major transfers in a 10-years old tropical reservoir and its river upstream and downstream. Many organic matter pools of different origins coexist in such system. Different compartments of the system were analyzed : particulate matter in the water column, sediment traps, sediments and biofilms upstream and downstream of the dam. The combination of these three kinds of tracers allows us to differentiate allochthonous (flooded soil and river sediment load) and autochthonous OM (phytoplankton, bacteria and biofilms) and to obtain a general and semi-quantitative picture of OM cycling in the reservoir.

Material and methods

Study site and sampling

The Petit Saut dam was constructed on the Sinnamary River in French Guiana 100 km upstream its mouth to the Atlantic Ocean (Figure 4) The Sinnamary River has an average discharge of $235 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ with important seasonal and interannual variability. The reservoir started to be filled in January 1994 and covers 80 km of the Sinnamary River course. At its maximal level of 35 m (first reached in July 1995), 360 km^2 of uncleared tropical forest were flooded (Figure 4). Average residence time of waters is $\simeq 5$ months. Downstream of the dam, the Sinnamary River has an average depth of 4 meters and is influenced by the tide with an amplitude of 0.5 m. Salt intrusion starts however only at the river mouth, salinity at the limit of the coast being around 3-5. The lower reach of the estuary is influenced by Amazonian highly turbid waters coming from the Eastern shelf (Aller 1998).

The Petit Saut reservoir's water body is highly stratified with an oxic epilimnion and

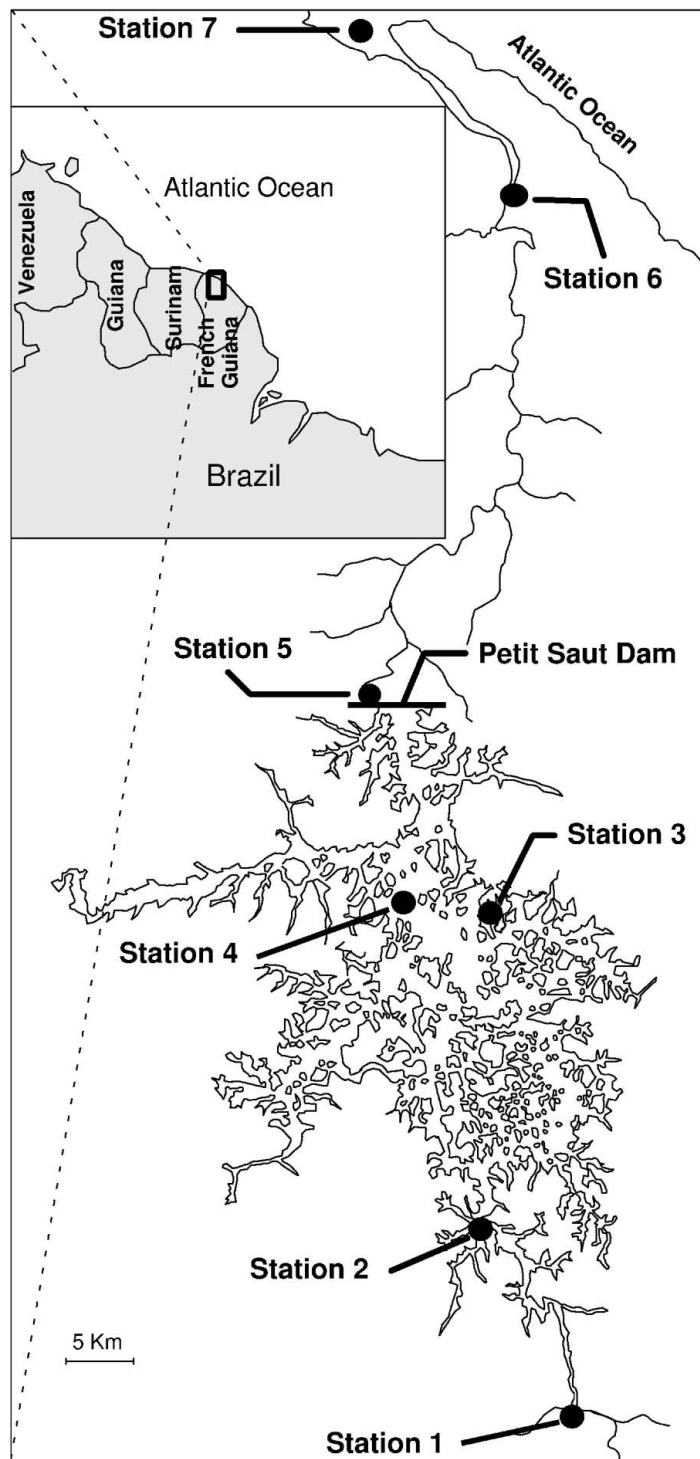


FIG. 4 – Map of the study site showing the location of the sampling stations along the Petit-Saut reservoir and on the Sinnamary tidal river and estuary.

an anoxic hypolimnion, separated by a quasi permanent oxicleine located around 5-7 meters depths (Galy-Lacauxet al. 1999). The hypolimnion is rich in methane ($300\mu\text{mol.l}^{-1}$) and in Fe^{2+} ($80\mu\text{mol.l}^{-1}$) (Richard 1996). When passing through the turbines, waters originating mainly from the hypolimnion get reoxidized at an aerating weir which was specially designed to avoid hypoxia problems in the Sinnamary tidal river downstream. Owing to the intense oxidation of Fe(II) to Fe(III) downstream of the turbines, red/brown flocs are observed floating in the water and, also, rocks are brown colored in this area.

The terrestrial OM flooded at Petit Saut was composed of soils, litters, trunks as well as leaves that have fallen into the water few months after flooding. The reservoir epilimnion was rapidly colonized by phytoplankton, mainly composed of Chlorophyceae (Vaquer et al., 1997). Methanotrophic bacteria are found in the oxic epilimnion and phototrophic green bacteria (Chlorobiaceae) just below the oxyceline (Dumestre et al., 2001). In addition, tree trunks and branches left in place got colonized by green biofilms (epiphyton), about one centimeter thick. Brown biofilms also more than 1cm thick develop on rocks (epilithon) just downstream of the dam in the shallow Sinnamary river.

Samples were collected during the dry season in December 2003 at 7 stations located upstream and downstream of the dam (Fig. 4). Station 1 is located on the Sinnamary River, just at the entrance of the reservoir. It receives POM carried by the river and is characterized by intense local sedimentation owing to the sudden drop in current velocities. Station 2 and 4 are located in the reservoir, in open waters on the previous Sinnamary river bed, with water depth of approximately 30 m, the maximum depth observed in the artificial lake during this period. Station 3 is located on a flooded forest site in the reservoir, with shallow water. Station 5 is located immediately downstream of the dam and the aerating weir. Station 6 is an intermediate tidal, freshwater station. Finally, Station 7 is located at the mouth of the Sinnamary River, with a salinity of 3, when sampling.

Water samples were taken at station 1, 4, 5, 6 and 7 at the surface and in a complete water column vertical profile (depths 3, 6, 7, 10, 15 and 25 meters) at station 4 with a peristaltic pump. Using an oxygen probe, the oxicleine was located at 6 meter depth. Waters were filtered on precombusted glass-fiber filters (porosity of $0.7\mu\text{m}$). Surface sediments were collected in two ways. Upstream the dam (station 1) and at the mouth of Sinnamary estuary (station 7), where waters are shallow, a perch was used to collect surface sediment. At deep stations in the reservoir, the presence of trunks and branches at the bottom precludes the use of box cores. Consequently, at station 2 and 4 (25 and 30 meter depth), surface sediment was collected with a peristaltic pump ; this material comprises sedimentary material settled on the bottom or on the trunks and branches. Finally, a 20cm-long sediment core was collected in the littoral zone of the reservoir under 50-cm of water at station 3. While also the latter sediment is always submerged (sampling was performed when the lake was at its minimum level), the sedimentation is probably very different in the littoral zone than at the center of the reservoir. Biofilms were also collected on two sites : one epiphytic green biofilm on a tree branch in the lake at 20 cm depth (station 4) and one epilithic brown biofilm on the rocks just downstream of the dam (station 5) at 10 cm depth. Sediment traps

were collected and had been deployed during 48 days at -7, -20 and -30 (at the bottom) meter at station 4. No poison was used in sediment traps because the same material was used for incubation purpose. The OM was undergoing degradation during the collection period and results must be interpreted in consequence. Finally, litter and soil were sampled in the tropical forest nearby the dam.

Water samples were filtered on pre-weighted and pre-combusted GF/F filters (porosity 0.7 μm). The sediment core was cut in 2cm slides. Filters and sediments used for pigment analyses, were frozen at -20°C immediately after sampling, then transported within one week back to France and finally stored in an ultracold freezer at -80°C two months before analysis. For Organic Carbon (OC), isotopic composition and C/N ratio analyses, filters and sediments were immediately dried at 60°C and stored at ambient temperature until analysis.

Analyses

Organic Carbon, $\delta^{13}\text{C}$ and C/N ratio analyses

Dry filters were first weighted to determine Suspended Particulate Matter (SPM) concentrations and dried sediments were grinded and homogenized. Then samples were acidified with HCl 2N to remove carbonates and dried at 50°C overnight before analysis. A Carbon LECO CS-125 analyzer was used based on direct combustion in an induction furnace and infrared absorption determination of the CO_2 produced. Analysis was done on duplicate. Small pieces of filters (1cm^2) and few quantities of sediments ($\simeq 1\text{g}$), were used for $\delta^{13}\text{C}$ analysis. Measurements were done by coupling a 2500 CARLO-ERBA CNE-lemental Analyzer and a Mass Spectrometer of type Micromass Isoprime (Isotope Ratio Mass Spectrometer) following an acidification procedure for sediments (Nieuwenhuize et al., 1994). Carbon isotope ratio is expressed in the delta notation ($\delta^{13}\text{C}$) relative to Pee Dee Belemnite. Calibration of the mass spectrometer was done with two standards at 10 and 35‰. Analysis was done on triplicates. C/N ratio on filters and sediments were measured by a CN Elemental Analyzer (Flash Elemental) following Nieuwenhuize et al. (1994) method, based on catalytical combustion (1020°C) of OM with oxygen and dosage of each gas formed by combustion (CO_2 and N_2) with an infrared cellule or catharometer. Analysis was done on duplicates.

Pigments analyses

Pigments were extracted with acetone and analyzed by reverse phase HPLC according previously described methods (Buffan-Dubau et al., 2001; Lemaire et al., 2002). In summary, acetone was added to samples which were sonicated and left one hour at -4°C in the dark. The samples were spin down in a centrifuge at 3900 g and the supernatants were collected. A second acetone extraction was performed as described and the two extracts were pooled. The combined extracts were filtered ($0.22\ \mu\text{m}$) after addition of diazomethane

(N₂CH₃) to convert pigments with carboxylic groups into their corresponding methylesters. Subsequently, the extracts were totally evaporated using a speed-vacuum and stored in the dark at -80 ° C until analysis. Immediately before the HPLC analyses, the dried extracts were dissolved in solvent A (50% methanol, 45% acetonitrile, 5% of 0.05 M ammonium acetate in water at pH=7.2) and a 50 or 100 µl aliquot was injected on a Thermofinigan HPLC chainusing a Lichrospher column 100RP18 (250 x 4 mm, 5 µm), a binary gradient from solvent A to B (solvent B= 80% ethylacetate, 19% methanol, 1% acetonitrile) and photometric detection using a TSP UV6000 diode array spectrophotometer. The spectrophotometer was programmed to obtain the on-line spectra from 320 to 800 nm and chromatograms were collected at 440 nm for the quantification of carotenoid pigments, and at 664 nm for the quantification of chlorophylls and phaeopigments. Pigments were identified by comparing their retention times and absorption spectra with those of authentic standards (International Agency for 14C determination), using pigment response factors (F) obtained by calibration :

Hence injected weight $W(\mu\text{g})=\text{area}/F$

Pigment concentrations ($\mu\text{g}/\text{L}$) in the original sample were thus equivalent to :

$$[\text{Pigment}]=(W*V_{\text{dissolution}})/(V_{\text{filtered}} * V_{\text{injection}})$$

The response factor for bacteriochlorophyll c (BChlc, online absorption maxima $\lambda = 432$ nm and $\lambda = 661$ nm) was determined using an axenic culture of *Prosthecochloris aestuarii* strain CE 2404 as a standard (Massé et al., 2004). No authentic standards were available for bacteriochlorophyll d (BChld, online absorption maxima $\lambda = 428$ nm and $\lambda = 652$ nm) . However, the sample at 7 m depth (Station 4) was completely dominated by BChld. The concentration of BChld in this extract was determined by spectrophotometry in acetone extracts using an extinction coefficient of $e = 98 \text{ L.g}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ (Stanier and Smith, 1960). HPLC analysis of this sample showed that BChld consisted as different allomers which were separated between 9 and 26 minutes. The major component eluting at around 10 minutes, which by analogy with their BChlc counterparts from *Prosthecochloris eastuarii* (Massé et al., 2004) could be identified as farnesyl esterified bacteriochlorophyll d allomers (BChld f). All areas corresponding to the different BChld allomers were summed and compared to the total weight injected , which allowed us to determine the following response factors $F= 8,63.10^{-6}$ at 440 nm and $F=4,45.10^{-6}$ at 664 nm.

Both BChlc and BChld distributions were dominated by farnesyl esterified allomers, with minor quantities of secondary homologs eluting between 14 and 26 minutes, corresponding to allomers esterified with other alcohols. For quantification, we summed all the allomers and calculated a sum of BChlc and BChld (i.e. $\Sigma \text{BChlc} + \text{BChld}$) for the different samples. One of the farnesyl esterified bacteriochlorophyll d allomers (BChld f) coeluted with lutein at $R_t = 10$ min. Nonetheless, in most cases it was possible to quantify lutein by the following procedure. Firstly, since lutein does not absorb in the red, we determined the quantity of the BChld f allomer corresponding to this peak by using its area at 664 nm. Secondly, the partial contribution of the BChld f allomer was calculated at 440 nm and subtracted from the measured value to obtain the 440 nm area attributed to lutein.

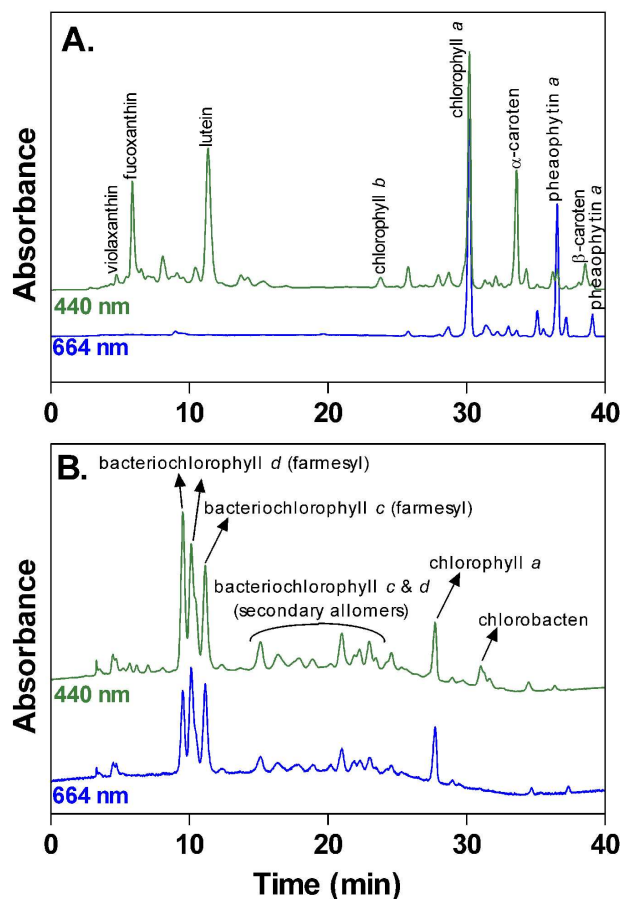


FIG. 5 – Typical chromatograms at 440 and 664 nm showing most of the pigments quantified in the Petit Saut samples. A : surface sediment at station 1 ; B : suspended matter at -6 m depth at station 4.

Results

Particulate Organic Matter in water samples

Upstream the reservoir in the Sinnamary river (station 1), SPM value was low (5 mg.L^{-1} , Fig. 6 and Table 1), with POC (%SPM), $\delta^{13}\text{C}$ and C/N ratio respectively around 10%, -29‰ and 14. All pigments were below detection limit in SPM at this station. In the reservoir at station 4 SPM values in the 30m water column were still low ($<5 \text{ mg.L}^{-1}$) but POC contents were much higher than upstream, between 20 and 40%. C/N ratio were around 10 at station 4 at all depths except at the surface where a value of 21 was measured. $\delta^{13}\text{C}$ values were lighter at station (average -31‰) than in the Sinnamary upstream. In the lake at station 4, pigments could be detected from the water surface to a depth of 10 meters, with a maximum of $180 \mu\text{g.L}^{-1}$ of total pigments at 7m-depth. Chlorophyll a (Chl

a) predominated at -3 m whereas Bchl d at -6 m and below (Table 1). Immediately downstream of the dam at station 5, the POM characteristics were similar to the ones found in the reservoir water column. SPM values were low (2.5 mg.L^{-1}), with a high POC content (38%), a C/N ratio of 11.8. However, the $\delta^{13}\text{C}$ value was significantly lighter (-33‰) at station 5 than in the reservoir upstream (water column average : -31‰). The pigment concentration was $19 \mu\text{g.L}^{-1}$ with a 80% contribution of $\Sigma \text{BChl c} + \text{BChl d}$ and a 20% contribution of Chl a. Downstream the Sinnamary River and estuary (stations 5 to 7), SPM progressively increased and POC contents decreased to reach 200 mg.L^{-1} and 1.1% respectively at the estuarine mouth (Station 7). Conversely, the C/N ratios decreased and the $\delta^{13}\text{C}$ value increased to reach respectively 7.9 and -27‰ at station 7. In this section of the Sinnamary River and estuary, total pigments decreased downstream from $19 \mu\text{g.L}^{-1}$ at station 5 to $1 \mu\text{g.L}^{-1}$ at station 7. In addition, $\Sigma \text{BChl c} + \text{BChl d}$ gradually disappeared and fucoxanthine appeared in the estuary.

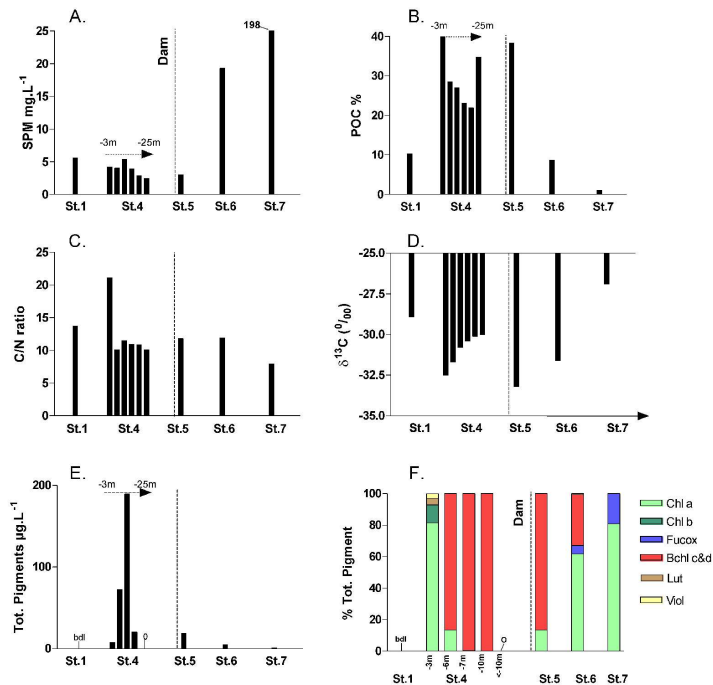


FIG. 6 – Longitudinal distribution in particulate organic matter sampled in the Petit Saut system, upstream and downstream of the dam. A : SPM concentration, B : percentage of POC, C : C/N ratio, D : $\delta^{13}\text{C}$ of POC, E : total pigments, and, F : relative contribution (percents) of each pigment to the total pigments content. When noted "0", no pigment where present, when noted "bdl", the presence of some pigments could be observed with the HPLC protocol but they were below the detection limit and could not be quantified.

Sample/Depth	SPM	OC	$\delta^{13}\text{C}$	C/N	Total pigment	OC/ Pig. Tot.	Chl a	Pheo a	Chl b	Pheo b	Lut ein	Fucoxanthin	β -carothen	Violaxanthin	Σ Chl c + d
	mg.L ⁻¹	%	‰		$\mu\text{g.L}^{-1}$	g.g ⁻¹	$\mu\text{g.L}^{-1}$		$\mu\text{g.L}^{-1}$		ng.L ⁻¹	ng.L ⁻¹		ng.L ⁻¹	$\mu\text{g.L}^{-1}$
St1/Surf	5.6	10.3	-28.9	13.7	bdl	–	bdl	bdl	nd	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
St4-3m	4.2	39.9	-32.5	21.1	6.9	242	6.4	bdl	0.9	bdl	330.9	bdl	bdl	218.6	bdl
St4-6m	4.0	28.5	-31.7	10.1	72.6	16	9.7	bdl	bdl	bdl	59.1 ¹	bdl	bdl	bdl	62.8
St4-7m	5.4	27.0	-30.8	11.5	189.2	8	0.9	bdl	bdl	bdl	bdl ¹	bdl	bdl	bdl	188.3
St4-10m	3.9	23.0	-30.4	10.9	20.5	44	bdl	bdl	bdl	bdl	39.4 ¹	bdl	bdl	bdl	20.4
St4-15m	2.9	21.9	-30.1	10.8	<0.1	–	bdl	bdl	bdl	bdl	<0.1 ¹	bdl	bdl	bdl	tiny <0.1
St4-25m	2.5	34.7	-30.0	10.1	<0.1	–	bdl	bdl	bdl	bdl	<0.1 ¹	bdl	bdl	bdl	tiny <0.1
St5/Surf	3.0	38.3	-33.2	11.8	18.6	62	2.5	bdl	bdl	bdl	<0.1 ¹	bdl	bdl	bdl	16 .2
St6/surf	19.3	8.7	-31.6	11.9	5.3	317	3.3	bdl	bdl	bdl	41.4 ¹	279.1	bdl	bdl	1.7
St7/Surf	202.8	1.1	-26.9	7.9	1.0	2190	0.8	bdl	bdl	bdl	bdl	195.4	bdl	bdl	<0. 1

TAB. 1 – Synthesis of the data obtained in all samples. "bdl" means below the detection limit, <0.1 indicates that the pigment was present at very low concentrations and "nm" means not measured. ¹ indicates that lutein and BChl d co-eluted in the samples and lutein concentrations were corrected from the BChl c and BChl d concentration as detailed in the text. At station 4 in the SPM at -7 m, lutein could not be quantified because BChl d concentration was too important and prevented measurements. In addition, 3 $\mu\text{g/g}$ of Zeaxanthin was found in the surface sediments at station 4 and traces of schytonemin was found in the biofilm at station 4 and in the sediment traps at all depths.

Sample/Depth	SPM	OC	$\delta^{13}\text{C}$	C/N	Total pigment	OC/ Fig. Tot.	Chl a	Pheo a	Chl b	Pheo b	Lut ein	Fucoxanthin	β -carothen	Violaxanthin	\sum Chl c + d
		%	‰	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	$\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Sediment traps															
St4-7m		10.7	-28.0	11.2	504.6	21	179.5	36.5	17.0	<0.1	21.4 ¹	bdl	133.2	5.5	11.5
St4-20m		13.1	-28.8	12.4	416.6	55	119.4	180	bdl	bdl	72 ¹	bdl	22.4	bdl	22.7
St4-30m		8.5	-29.7	14.0	254.0	55	44.8	100	bdl	bdl	28.2 ¹	bdl	10.8	bdl	70.2
Sediments															
St1/Surf		5.1	-29.8	20.0	12.7	405	4.7	5.7	<0.1	1.0	0.6	0.6	0.1	bdl	bdl
St2/Surf		10.3	-30.8	14.9	nm	-	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm
St2/0-2cm		12.8	-29.1	30.9	16.4	781	8.4	3.5	0.1	1.4	0.6	1.4	0.5	0.3	bdl
St2/2-4cm		14.4	-30.4	20.3	8.4	1708	2.0	3.3	<0.1	1.2	0.8	1.1	0.2	<0.1	bdl
St2/4-6cm		6.3	-30.1	19.1	15.1	417	3.3	6.5	0.2	4.8	0.3	bdl	bdl	<0.1	bdl
St2/6-8cm		1.5	-28.3	16.9	0.3	5001	bdl	<0.1	bdl	<0.1	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
St2/8-10cm		1.4	-27.3	16.4	<0.1	43916	bdl	<0.1	bdl	<0.1	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
St2/10-12cm		1.1	-26.6	15.7	<0.1	75633	bdl	<0.1	bdl	<0.1	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
St2/14-16cm		1.2	-27.0	14.9	bdl	-	bdl	<0.1	bdl	<0.1	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
St2/16-20cm		1.0	-25.7	16.1	bdl	-	bdl	<0.1	bdl	<0.1	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
St4/Surf		8.1	-31.0	14.9	3.1	-	bdl	bdl	bdl	bdl	<0.1	<0.1	bdl	bdl	bdl
St7		1.1	-25.9	9.5	<0.1	-	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Soil		17.0	-28.6	19.0	nm	-	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm
Litter		20.5	-29.0	27.3	nm	-	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm
Biofilms															
St4/Surf		42.9	-27.4	16.0	37.9	1129	36.4	bdl	bdl	bdl	0.1	bdl	1.4	bdl	bdl
St5/Surf		5.9	-36.3	17.2	10.1	59	74.3	bdl	0.4	bdl	0.9	18.3	0.9	bdl	5.3

The vertical profiles obtained in the reservoir water body at station 4 are shown in figure 7, together with the position of the oxycline at 6 meters and the results of surface sediments. SPM showed a maximum at -7 m (5.5 mg.L^{-1}) just below the oxycline and a decreasing trend with depth. POC decreased from 40% at -3 m to 22% at -20 m, and increased again to 35% at -25 m. POC in surface sediments was more than 5 times lower than in the above water column. The C/N ratio was very high at -3 m (21) and decreased to a rather constant value around 11 at depths below -6 m. By contrast, the C/N ratio in surface sediments was about 15. The $\delta^{13}\text{C}$ values were relatively light in the oxic epilimnion and then increased to -30‰ at -25 m. The $\delta^{13}\text{C}$ in surface sediments was lighter (-31‰) than in water column suspensions. Pigments in the three first meters were dominated by Chl a at -3 m (80% of total pigments) followed by Chlorophyll b (Chl b), violaxanthin and lutein (Table 1). The maximum Chl a was located at -6 m, but at this depth Chl a accounted for only 10% of the total pigments. BChl d and BChl c were predominant at -6m to -15 m but it was below detection limit at -3m. At -7 m, the BChl d concentration reached $200 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$ and represented more than 99% of the total pigment with few amounts of lutein (Table 1). However, even if the presence of lutein was obvious at 7m-depth, its concentration could not be adequately quantified because of coelution with BChl d.

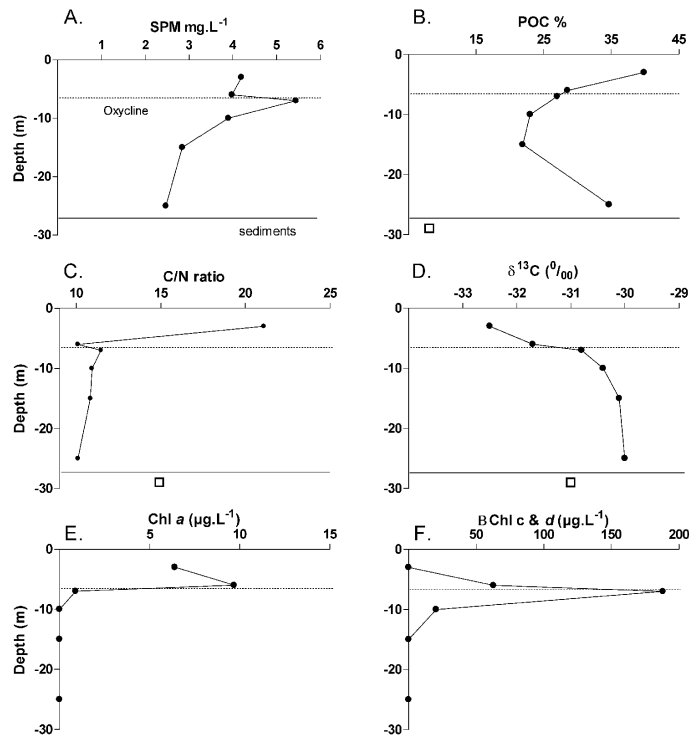


FIG. 7 – Vertical profile in particulate organic matter at station 4. A : SPM concentration, B : percentage of POC, C : C/N ratio, D : $\delta^{13}\text{C}$ of POC, E : Chl a , and, F : $\sum \text{BChl c} + \text{BChl d}$. For POC, C/N and $\delta^{13}\text{C}$, values in surface sediments settled at station 4 are also shown for comparison (squares).

Organic Matter in sediment traps

In sediment traps, POC contents were much lower (average 11%) than in the water column (Table 1). POC was maximum at the intermediate 20m depth (13%), whereas at 7m and 30m, values were 10.7 and 8.5% respectively. By contrast to the water column suspensions, C/N ratio in the sediment traps increased with depth from 11 at 7m to 14 at 30m, and $\delta^{13}\text{C}$ decreased from -28‰ at 3m to -29.7‰ at 30m (Table 1). Pigment concentrations also decreased with depth from 500 to 250 $\mu\text{g.g}^{-1}$ of sediment. Pigment diversity was much higher in the material collected in the sediment traps than in the material collected at individual depths in the water column. Among the pigments also observed in the water column, Chl a, Σ BChl c + BChl d, and lutein represented respectively 29%, 17% and 10% of the total pigments, on average for the three traps. In addition, Pheo a and β -caroten were also abundant in the traps (respectively 26% and 14% of total pigments on average). Pheo a was most abundant in the bottom trap, whereas β -caroten was most abundant in the 7m-depth trap and was associated with small quantities of violaxanthin (Table 1). Finally, Chl b was present only in the trap at 7m and some traces of scytonemin, which could not be quantified, were found in the three traps.

Organic Matter in sediments and biofilms

The contents of surface sediments collected along the Sinnamary River upstream and downstream of the dam, at the Petit Saut reservoir bottom and in the first 2cm of the near-bank sediment core are presented in figure 8. The compositions of the two biofilms collected upstream and downstream of the dam are also shown. The OC content in the surface sediments at the upstream river station was close to 5% with a C/N ratio of 20 and a $\delta^{13}\text{C}$ value of -30‰. By contrast to the SPM sampled in the water, several pigments could be detected in the surface sediments at station 1 : 5 $\mu\text{g.g}^{-1}$ of Chl a, 6 $\mu\text{g.g}^{-1}$ of Pheo a and few amounts of Chl b, lutein, violaxanthin, fucoxanthin, β -carotene and Pheo b. Surface sediments collected at high water depths in the center of the reservoir (Stations 2 and 4), had similar characteristics with a OC content around 9%, a C/N ratio of 15 and a $\delta^{13}\text{C}$ value of -31‰. At station 4, surface sediment contained very few amounts of pigments, composed in majority of cantaxanthin and zeaxanthin. At the near bank station with shallow depth (station 3), the surface sediment had very different characteristics from those at the center of the reservoir (Figure 8); OC content was 13%, the C/N ratio was 31 and $\delta^{13}\text{C}$ was -29‰. Total pigment content was high, at 16.4 $\mu\text{g.g}^{-1}$. Finally, in the estuary (station 7), surface sediment had the same low OC content as the SPM (1%), whereas its C/N ratio (10) and $\delta^{13}\text{C}$ value (-26‰) were slightly higher than in SPM. Pigments were below detection limit in this estuarine sediment.

The two biofilms sampled upstream on trucks in the lake and downstream on rocks in the Sinnamary river, had very different POC and $\delta^{13}\text{C}$ values (Figure 8, Table 1). The green epiphytic biofilm sampled on the trunks of the lake, had a OC of 40% of POC and a $\delta^{13}\text{C}$ of -21‰, whereas the brown lithophytic biofilm just downstream of the dam, contained only

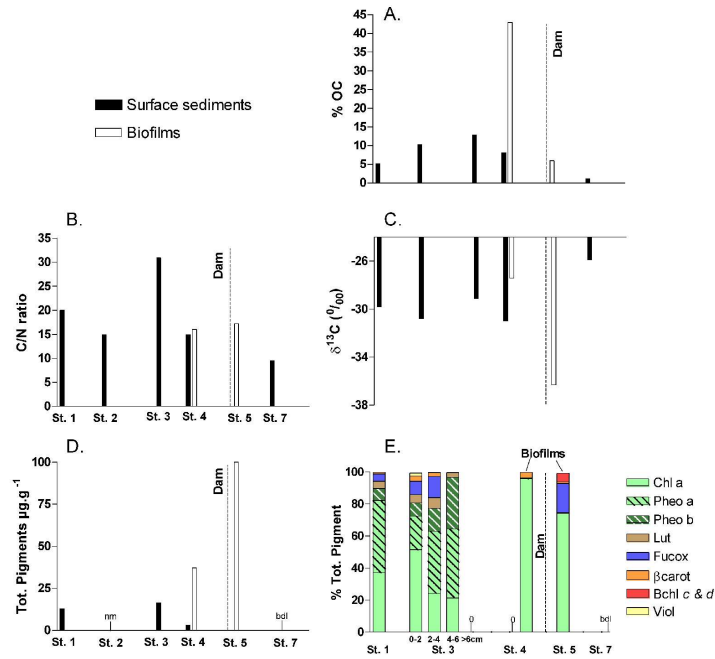


FIG. 8 – Longitudinal distribution in surface sediments (black) and biofilms (white) sampled in the Petit Saut system, upstream and downstream of the dam. A : percentage of POC, B : C/N ratio, C : $\delta^{13}\text{C}$ of POC, D : total pigments, and, E : relative contribution (percents) of each pigment to the total pigments content. In panel E, the relative contributions of pigments is also shown at different depths in the core sampled at station 3 (shallow littoral station). When noted "0", no pigment where present ; when noted "bdl", the presence of some pigments could be observed with the HPLC protocol but areas were below the detection limit and concentrations could not be quantified ; when noted "nm" no pigment measurement were performed.

5.9% OC with a very light $\delta^{13}\text{C}$ (-36‰). By contrast, the C/N ratios of the two biofilms were similar at 16-17. The epiphytic biofilm contained $40 \mu\text{g.g}^{-1}$ of pigments and Chl a was dominant (96% of total pigments) followed by β -carotene, lutein (table 1), with few amounts of scytonemin and cantaxanthin. The lithophytic biofilm downstream of the dam was richer in pigments with $100 \mu\text{g.g}^{-1}$; Chl a accounted for 74% of total pigments, followed by fucoxanthin (18%), $\sum \text{BChl c} + \text{BChl d}$ ($5 \mu\text{g.g}^{-1}$), and traces of Chl b, lutein, and β -carotene.

The vertical profiles obtained in the sediment core collected at the littoral station (station 3) are shown in figure 9. Results obtained in the litter and soil samples are also reported for comparison. OC and C/N ratio decreased quickly in the 8 first centimeters of the core, respectively from 14% to 1% and from 31 to 17 and remained constant below. At the core surface, OC was slightly lower than OC of litter and soil, whereas C/N values were the same as in the litter. In the 2-8 cm interval of the core, the C/N ratio was the same as in the soil. The $\delta^{13}\text{C}$ values decreased from -29 to -30.5‰ in the first 4 cm and then increased

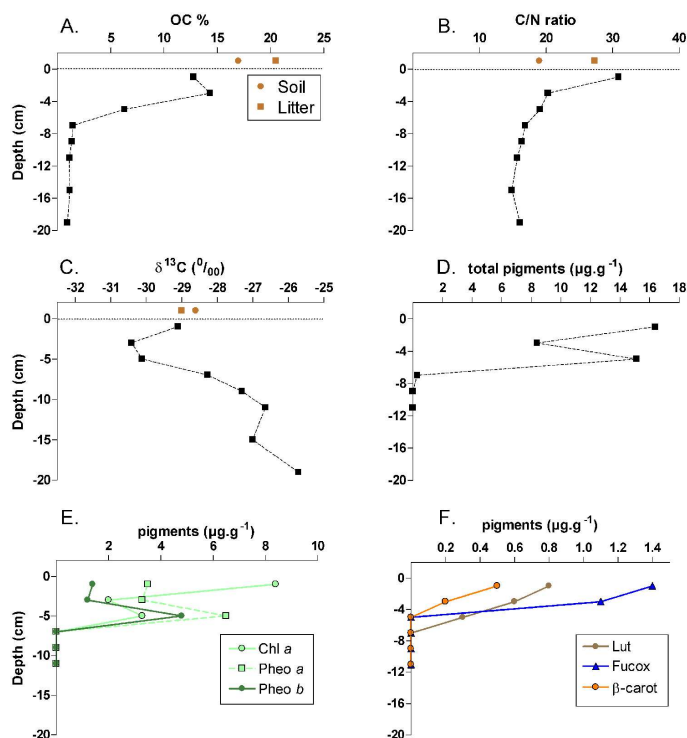


FIG. 9 – Vertical profile in the sediment core collected at the shallow littoral station 3. A : percentage of OC, B : C/N ratio, C : $\delta^{13}\text{C}$ of OC, D : total pigments, E : Chl a and phaeopigments, and, F : carotenoids

progressively to -25.7‰ at 20 cm depth. The $\delta^{13}\text{C}$ of litter (-28.7‰) and soil (-29‰) were similar to those in the first centimeters of the core. Pigments were present only in the first 8 centimeters and varied between 8 and $16 \mu\text{g.g}^{-1}$ (Fig. 9). The contribution of Chl a to total pigment was 50% in surface sediment and decreased with depth. The degradation products Pheo a and Pheo b were the predominant pigments at 5 cm where they represented 70% of the total pigment. Finally, carotenoids (fucoxanthin, lutein, Violaxanthin and β -carotene) were also present at concentrations below $<1.5 \mu\text{g.g}^{-1}$ until 5 cm depth.

Discussion

The combination of the three kind of tracers used in this study allows to describe the majors patterns of OM origin, transfers and degradation in the Petit-Saut reservoir. In this discussion section, we characterize the origin and transformation of OM in the different components of the system using $\delta^{13}\text{C}$ versus C/N diagrams and referring to pigment data in order to complement the argumentation. We first compare the OM carried by the river upstream the reservoir with the one found in the water column of the lake. Then, we investigate the sedimentation patterns in the lake and the composition of the sediment/soil

core sampled on the bank. Finally, we discuss the transfers and transformations of OM through the turbine of the dam and in the Sinnamary river and estuary downstream.

OM origins in the Sinnamary upstream and in the lake

At the upstream Sinnamary river station, $\delta^{13}\text{C}$ was -29‰ and -30‰ , respectively in SPM and in surface sediments. These values were similar to those of the soil and litter samples (Table 1), suggesting a terrestrial origin of POM. The lighter value in the sediment might be due either to decomposition processes occurring in the sediment (Lehmann et al., 2002) or to a temporal change in the $\delta^{13}\text{C}$ of POM carried by the river (Tan 1987) that would be integrated in the sediment at the entrance of the reservoir. C/N ratio were high at this upstream station (respectively 14 and 20 in SPM and sediment), which confirms the major contribution of terrestrial OM (Elser et al., 2000). In addition, no pigment was detected in the SPM and the surface sediment had a POC/Chl a ratio >10000 , which also shows a major contribution of terrestrial OM. The Chl a, Chl b, lutein, β -carotene and violaxanthin found in surface sediment of station 1 (Table 1) thus originate from higher plants (Bianchi et al., 1993a,b) in the primary forest. This material undergoes intense degradation in the sediment as revealed by high Pheo a and Pheo b concentrations. Finally, the presence of few amounts of fucoxanthin at the surface of this sediment, also reveals a small contribution of diatoms, most probably benthic in this shallow waters.

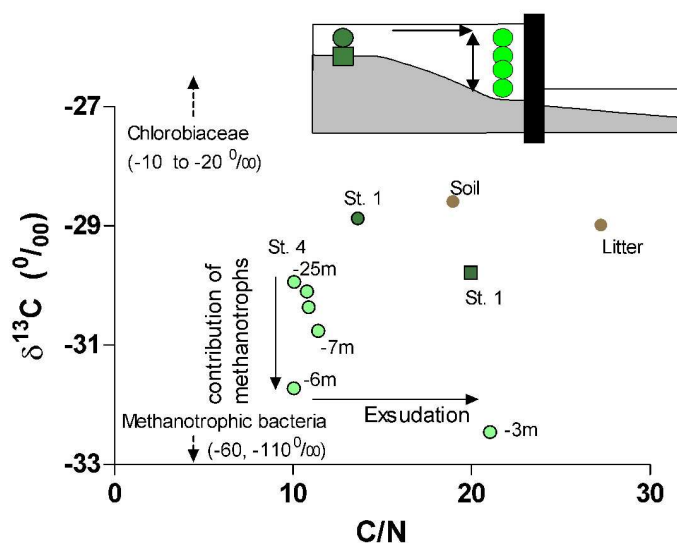


FIG. 10 – $\delta^{13}\text{C}$ -C/N diagram of SPM (circle) and surface sediments (squares) in the river upstream at station 1 (dark green) and in water column of the reservoir at station 4 (light green) from -3m to -25m depths. The soil and litter sampled in the surrounding forest are shown for comparison (brown).

At the center of the lake of the Petit Saut reservoir (station 4), POM in the water

column had a distinct $\delta^{13}\text{C}$ and C/N signature from the upstream river station, with lower C/N ratio (except at 3m depth, see below) and lighter $\delta^{13}\text{C}$ (Figure 10). These low C/N ratio associate with low POC/SChl ratios (down to 8 at -7 m just below the oxicleine, Table 1) reveal the large predominance of lacustrine phytoplankton in the POM pool (Elser et al., 2000). This phytoplanktonic material has a $\delta^{13}\text{C}$ between -32.5 and -31‰. The $\delta^{13}\text{C}$ signature of phytoplankton may vary over a wide range in freshwaters. In tropical waters, values reported so far in phytoplankton-dominated waters varied from -23‰ in Lake Tanganyika (O'Reilly et al., 2002) to -37‰ in Oronico River floodplains (Hamilton and Lewis, 1992). Such differences might be due to changes in the $\delta^{13}\text{C}$ of the DIC used by phytoplankton and to the contribution of chemoautotrophic and/or methanotrophic bacteria that result to more ^{13}C -depleted values. In the water column of the Petit Saut reservoir, the $\delta^{13}\text{C}$ of POM is also influenced by the presence of different types of bacteria, as discussed below.

The distribution of pigments with depth at station 4 in the water column of the reservoir (Figure 7) is in accordance with studies conducted earlier in Petit-Saut (Vaquer et al., 1997; Dumestre et al., 1999; 2001). At 3m-depth, the presence of Chl a, Chl b, Lutein and Violaxanthin (Table 1) reveal the predominance of Chlorophyceae (Jeffrey et al., 1997), a finding confirmed by the microscopic observations reported by Vaquer et al. (1997). In addition, the Chl b/Lutein ratio was 2.8 close to the one of Chlorophyceae and very different from higher plants (Chl b/Lutein \simeq 1, Bianchi and Findlay, 1990). The presence of Chlorobiaceae below the oxicleine was confirmed by the high concentrations of bacteriochlorophylls c and d. The BChlc and BChld compounds eluting around 10 min (see Fig. 6), which correspond to farnesyl esterified allomers, were most abundant. In addition secondary allomers, which eluted between 14 and 26 minutes and which are allomers esterified with other alcohols (Borrego et al., 1994; Massé et al., 2004) were present in minor quantities. It was remarkable that the sample at 7 m depth was completely dominated by BChld, while the sample at 6 m depth presented a mixture of BChlc and BChld allomers. The presence of the bacteriochlorophylls of Chlorobiaceae has also been observed by Vaquer et al. (1997) and Dumestre et al. (1999).

Chlorobiaceae were present in high densities at 6 m depth and achieved maximum biomass and their pigments fully dominated the pigment distributions at 7 m depth just below the oxicleine in Petit-Saut reservoir. At 7 m depth the COP/ (\sum BChl c + BChl d) ratio was 8 and the C/N ratio between 10-12. Surprisingly, the $\delta^{13}\text{C}$ values at 6 to 7 m depth (around -31‰) appeared not to reflect the contribution of the isotopically heavier Chlorobiaceae (Sirevåg et al., 1977). This can be explained by the presence of aerobic methanotrophic bacteria at these depths and above (Dumestre et al. 2001). With a highly $\delta^{13}\text{C}$ -depleted biomass ($^{13}\text{C} = -80$ to -100 ‰), only a small contribution of methanotrophic bacteria to the total POM is needed in order to counterbalance the contribution of the ^{13}C isotopically heavier Chlorobiaceae. It is worth to note however, that small methanotrophic bacteria occurring as free living in the water may have not been retained on the $0.7\mu\text{m}$ filters. Nevertheless, the vertical $\delta^{13}\text{C}$ -POM profile in the reservoir water column

(Figure 7) can be interpreted as the relative contribution of methanotrophic bacteria and of Chlorobiaceae to the $>0.7\mu\text{m}$ POM. At the oxicleine and in the oxic epilimnion $\delta^{13}\text{C}$ is as negative as -32.5‰ at 3m-depth, present at and below the oxicleine were $\delta^{13}\text{C}$ get heavier.

As discussed above, POM in the reservoir waters at station 4 is mainly autochthonous, composed of phytoplankton and bacteria. However, at 3m-depth, an unexpected high C/N ratio of 21 was found. In the Tucupido and Bonocó reservoirs in Venezuela, Bellanger et al. (2004) found similar high C/N ratio in the first meters of the water column. These authors did not conclude whether this was due to the occurrence of unusual phytoplankton with high C/N ratio or to a high contribution of land vascular plant debris. In the case of the Petit Saut reservoir, several indications support the first hypothesis. From microscopic observations, Vaquer et al. (1997) have described the phytoplankton at Petit Saut as picophytoplankton composed of Chlorophyceae and surrounded by mucus. This mucus is presumably exudation products of the phytoplanktonic cells that forms aggregates retained on $0.7\mu\text{m}$ filters. The material collected on the filters at 3m-depth was white with a creamy texture. In the marine environment, the coagulation and aggregation of phytoplanktonic exudates has been shown to produce transparent exopolymeric particules (TEP) (Mari et al., 2001). In the ocean TEP usually appear when the phytoplankton becomes nitrogen limited, which is also the case in the epilimnion of the Petit-Saut reservoir (Collos et al., 2001). TEP have a C/N ratio much higher than the Redfield ratio, on average around 21 in Northwestern Mediterranean Sea (Mari et al., 2001; Passow, 2002). In the Petit Saut reservoir at 3m depth, nitrogen-depleted aggregates similar to TEP could contribute in a major part of POM. At this depth, POC/Chl a ratio was 260, which is higher than the classical phytoplankton POC/Chl a ratios of 30-50. This is probably due to a contribution of aggregates to the POC but not to chlorophyll content.

Sedimentation in the lake and POM origin in the lake sediment

The OM collected in the sediment traps at the three different depths had a C/N ratio which increased with depth and a $\delta^{13}\text{C}$ values which decreased with depth (Table 1). The surface sediment collected at the same station was also consistent with this trend (Figure 11). In Lake Lugano, Lehmann et al. (2002) made the same observation, which can be attributed to the degradation of a single OM source during its fall in the water column. In our study, degradation also occurred during collection, in the sediment traps that were not poisoned. From figure 11 it appears that the major source that falls in the water column has a C/N ratio around 11, i.e. similar to the lacustrine POM found in the water column. This sedimentary material also contains high concentrations of Chl a, Chl b, Lutein and $\sum \text{BChl c} + \text{BChl d}$, and has a low POC/SChl ratio (Table 1) which also shows a large contribution of the two major phototrophic planktonic populations found in the water column (Chlorophyceae and Chlorobiaceae). The presence of degradation pigments and, in particular, the high concentrations of Pheo a confirm the occurrence of intense degradation processes during the fall in the water column and in the traps themselves. The $\delta^{13}\text{C}$ value of

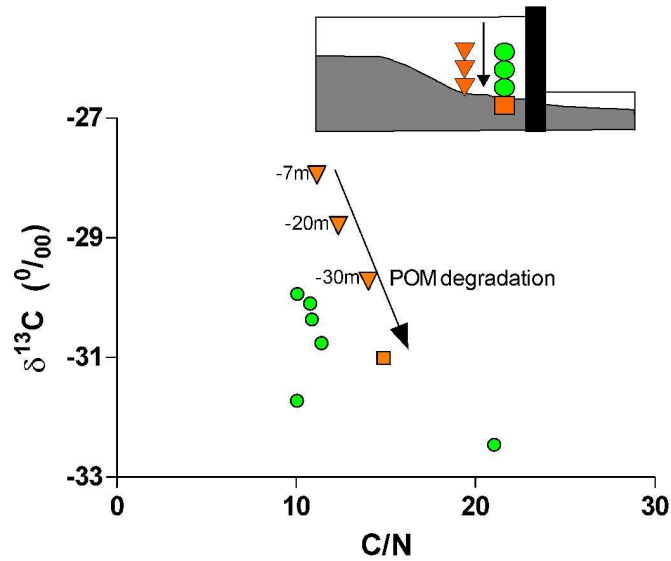


FIG. 11 – $\delta^{13}\text{C}$ -C/N diagram of material collected in the sediment traps at -7m, -20m and -30m depths (orange triangles) compared to the SPM in the water column of the reservoir from -3m to -25m depths (green circles). Data from station 4.

the sedimentary source is however much heavier (about -28‰) than the ones found in the water column (Figure 11), which suggests either a preferential sedimentation of Chlorobacteria and Chlorophyceae against methanotrophic bacteria or a preferential mineralization of the methanotrophs. Pigment concentrations suggest however an additional source of sedimentary POM than phytoplankton and bacterioplankton. Traces of scytonemin were found in all traps as well as in the epiphytic biofilm but not in the water column of the reservoir. Scytonemin is a UV-absorbing compound that is produced by cyanobacteria to protect against radiation (Sinha et al., 1998). Its presence at all depths in the sediment traps shows a contribution of the epiphytic biofilm to the sedimentary POM in the reservoir. The C/N ratio of this biofilm is however higher than the ones of the sedimentary POM, which suggests this source is relatively minor compared to the planktonic source. Finally, the presence of high concentrations of β -carotene in the sediment traps is difficult to explain. In the water column, β -carotene was always below detection limit (Table 1) and in the epiphytic biofilm its concentration was 26 times lower than Chl a. By contrast, in the sediment traps, β -carotene was nearly as much abundant as Chl a at 7m and only 5 times lower at 20m and 30m. Such high β -carotene/Chl a ratio could be due to a slower degradation of β -carotene compared to Chl a, as shown on geological time scales in lake sediments (Zullig, 1989).

The surface sediment sampled at the littoral station had very different $\delta^{13}\text{C}$ and C/N signature than the surface sediment sampled at stations 2 and 4, with higher C/N ratios and heavier $\delta^{13}\text{C}$ (Figure 12). By contrast to the center of the reservoir, where the organic

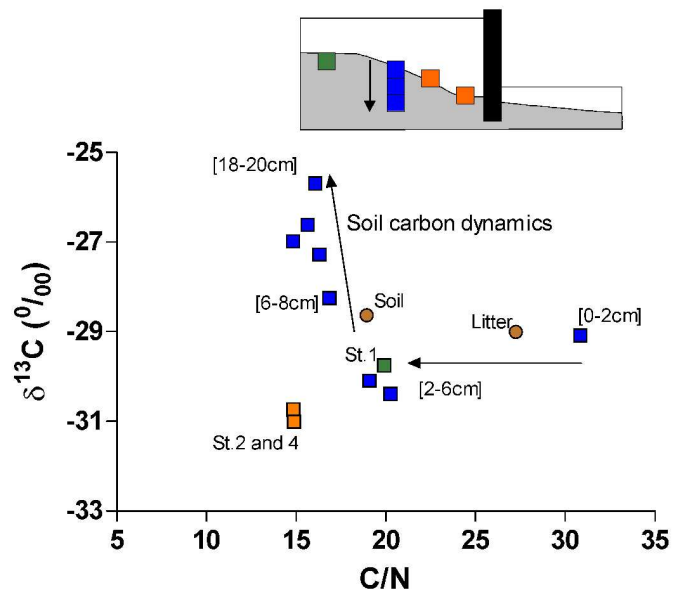


FIG. 12 – $\delta^{13}\text{C}$ -C/N diagram of the sediment core sampled at the littoral shallow station 3 in the Petit-Saut reservoir (blue squares) compared to the surface sediment collected in the river upstream at station 1 (green square) and in the deep zone of the reservoir at stations 2 and 4 (orange squares). The soil and litter sampled in the surrounding forest are also shown (brown circles).

material settled at the bottom has a lacustrine origin, the sediment at the littoral station is mainly composed of terrestrial OM. Along the vertical profile sampled, the first 2cm matched well the litter $\delta^{13}\text{C}$ and C/N signature; the 2-6cm depths has the soil signature as well as the signature of the surface sediment from station 1 where terrestrial material dominates (Figure 12). This terrestrial origin is also confirmed by pigment data with high OC/ Chl ratios (>10000) the presence of violaxanthin, Chl b and lutein and a Chl b/Lut ratio <1 as in submerged plants (Bianchi and Findlay, 1990) in the first 6cm of the core (Figure 9). Deeper in the core, the ferralitic soil was found with OC $<1\%$, a constant C/N ratio at $\simeq 16$, an absence of pigment and a net increase in $\delta^{13}\text{C}$ (Figure 9). Such increase in $\delta^{13}\text{C}$ with depth is typical of what is found in soils as the result of complex biological and chemical mechanisms occurring at long time scales (Garten et al., 2000; Powers and Schlesinger, 2002). It thus appears that the sediment core sampled here is composed of the soil flooded when the reservoir was impounded 10 years before. This is consistent with finding of Abril et al. (2005) (Sec. 3.2) who showed that, 10 years after impounding, only 22% of the flooded carbon has escaped to the atmosphere as CO_2 and CH_4 . In addition, some deposition of leaves at the littoral station probably also occurred after the flooding, followed by very slow degradation at the reservoir bottom, as indicated by the high concentrations of pheophytin a and b at 6cm depth (Figure 9). Finally, the presence of fucoxanthin in the first 4 centimeters of the core (Figure 9) also reveals the development of benthic diatoms in this shallow area, as the case at station 1.

To summarize, four different origins of OM can be distinguished at the reservoir bottom : (1) the soil flooded 10 years before, clearly identified by the $\delta^{13}\text{C}$ and C/N composition of the core sampled in the littoral zone at station 3, but most probably also present in the deeper zone of the reservoir where sediment core could not be sampled; (2) some leaves debris which can either have fallen to the ground and be converted to litter before flooding and/or have fallen to the reservoir bottom after flooding; this material is undergoing slow degradation as revealed by the high pheophytin a and b concentrations; (3) the lacustrine OM (Phyto- and bacterio- plankton and epiphytic biofilm) that settles in the deep zone of the reservoir (Station 2 and 4); This material has a clearly different $\delta^{13}\text{C}$ and C/N composition (Figure 12) which matches well with the degraded material found in the sediment traps (Figure 11); (4) benthic diatoms developing at the surface sediments of shallow waters at stations 1 and 3. As is typical for tropical aquatic environments, the relatively stable (low turbulence) oligotrophic epilimnetic water column is characterized by an assemblage of small Chlorophyceae and is not favorable for the development of pelagic diatom communities (Reynolds, 1997).

Origin and fate of POM downstream of the dam

At station 5 immediately downstream of the dam, the $\delta^{13}\text{C}$ in POM was significantly lighter than in the water column of the reservoir (Figure 13). The epilithic biofilm had an even more negative $\delta^{13}\text{C}$ of -36.3‰ . This depletion in ^{13}C can be attributed to an increasing

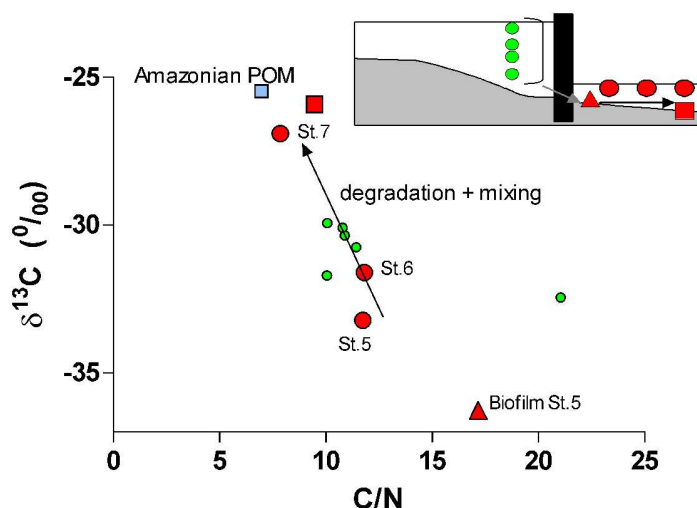


FIG. 13 – $\delta^{13}\text{C}$ -C/N diagram of SPM (red circles), biofilm (red triangle) and sediment in the Sinnamary tidal river and estuary downstream of the dam, compared to SPM in the reservoir (green circles) and Amazonian SPM carried by the mobile mud belt (Blue square, from Keil et al. 1997 and Mayer et al. 1998).

contribution of methanotrophic bacteria to the total biomass. Indeed, when passing on the aerating weir, waters coming from the reservoir's hypolimnion get re-oxygenated and lose a fraction of their methane content but not all of it. In the river downstream of the dam, relatively high concentrations of oxygen ($100\text{-}200\mu\text{mol.l}^{-1}$) and methane ($50\text{-}100\mu\text{mol.l}^{-1}$) coexist and waters are the site of intense methane oxidation. This oxidation occurs until 40km downstream, where methane concentration gets lower than $1\mu\text{mol.l}^{-1}$ (Abril et al. 2005, Sec. 3.3). Residence time of waters in this river section is about two days, which can explain why the suspended POM is less ^{13}C -depleted than the biofilm OM: Methanotrophic bacteria can develop a larger biomass as fixed within the biofilm, staying that way longer in the methane-rich area than when suspended in the water. The low POC content of the epilithic biofilm at station 5 could be explained by its red/brown color which suggests a high contribution of Fe(III) oxides and presumably also Iron-oxidizing bacteria. Finally, like in the surface sediments of shallow areas of the reservoir, benthic diatoms are also present in the epilithic biofilm at station 5, as revealed by the high concentrations of fucoxanthin (Figure 8).

The presence of BChl d, BChl c and lutein in the water at stations 5 and 6 (Figure 6) and in the epilithic biofilm at station 5 (Figure 8) results from a transfer of POM from the reservoir through the turbines. Indeed, the oxic conditions in the tidal river preclude in situ development of the strictly anaerobic Chlorobiaceae. In addition, the presence of lutein but the absence of Chl b reveal a contribution of OM derived from the Chlorophyceae produced in the reservoir epilimnion that has been partially degraded. Indeed, in sediments, Chl b

is degraded much faster than lutein (Bianchi et al. 1993b), which can explain the absence of Chl b in the water at stations 5 and 6. Downstream the river from station 5 to station 7, \sum BChl c + BChl d and lutein decrease in the water and fucoxanthin increase (Figure 6). This shows that the lacustrine POM (Chlorobiacea and Chlorophyceae) is decomposed, being progressively replaced by diatoms, the phytoplanktonic group generally dominant in estuaries and coastal waters (Bianchi et al. 1993a,b; Lemaire et al. 2002). This pattern of degradation of POM from the reservoir together with mixing with estuarine/marine POM is confirmed by the $\delta^{13}\text{C}$ and C/N signature (Figure 13) : ^{13}C increases and C/N decreases downstream the Sinnamary estuary to reach the composition of Amazonian POM carried by the mobile mud belt ($\delta^{13}\text{C} \simeq -25\text{‰}$ and C/N $\simeq 7-8$ Keil et al. 1997; Mayer et al. 1998). At this estuarine station at the mouth of the Sinnamary, the suspended matter and surface sediments have the same low OC content (1.1%) and the same $\delta^{13}\text{C}$ and C/N signature showing that the Amazonian/marine mixture found in the mobile mud belt (Aller 1998) has become predominant in both waters and sediments.

Quantitative aspects

Although the dataset presented here is by far not sufficient to accurately quantify the transfers of each individual source of POM in the Petit Saut reservoir and Sinnamary estuary, the orders of magnitude of some POM fluxes can still be compared with the other terms of the carbon cycle quantified in other works. First, the POC flux derived from the sediment traps data was very similar at the three depths and equal to $1.2 \pm 0.2 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ (average and standard deviation of the three traps) or $5.2 \pm 0.9 \text{ tC.d}^{-1}$ (integrated over the reservoir surface area). As discussed earlier, this material is mainly of planktonic origin. Three years after impounding, in 1997, using ^{14}C short incubations, Vaquer et al. (1997) have estimated a gross primary production (GPP) in the Petit Saut reservoir epilimnion of $90 \pm 27 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$, which is 17 times higher than the POM sedimentation we have recorded in December 2003. Although GPP has probably decreased since that period owing to lower nutrients concentrations, it appears that a very minor fraction of GPP reaches the reservoir bottom. This confirms the intense recycling and mineralization of the POM produced in the reservoir, as revealed by the high concentrations of pheopigments in the traps and at the reservoir bottom (Table 1).

In December 2003, the flux of POC passing through the turbines, calculated from the water discharge of $180 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ and the POC concentration at station 5, was 18 tC.d^{-1} . This shows that about 4 times more POC is transported laterally through the dam, than settled in the reservoir. As discussed before, this material has a lacustrine origin and is almost totally decomposed by heterotrophic activity in the Sinnamary estuary. The CO_2 emissions to the atmosphere measured during the same period in December 2003 in the Sinnamary estuary was $\simeq 100 \text{ tC.d}^{-1}$, among which 25% was excess CO_2 originating from the reservoir (Abril et al. 2005, Sec. 3.3). The transfer and further mineralization of the lacustrine POM downstream of the dam contributes to an additional CO_2 source of only

18%.

Conclusion

This study allowed a first description of the POM origins and transfers in a tropical reservoir and its river downstream, which are complex systems and poorly documented in general. The different biogeochemical tracers used allowed us to trace the origin of the different POM pools in the reservoir and the river downstream, where we differentiated sources comprising, i terrestrial OM carried by the Sinnamary River, ii soil and litter flooded during impounding, iii phytoplankton from the epilimnion of the reservoir, iv phototrophic and methanotrophic planktonic bacteria developing at the redoxcline in the reservoir and v different epilithic and epiphytic biofilms. In addition, this supplied information on transfers, mixing and recycling processes occurring in the water and sediments of the reservoir and in the estuary downstream, although these fluxes require improved quantification. The aquatic POM was characterized by an extreme diversity according to water depth, light and redox conditions, fixed or free living biomass. Future studies should focus on the metabolism of the different phototrophic microorganisms and their role in the cycles of redox species in the reservoir. In addition, our observations highlight the importance of Transparent Exopolymeric Particles (TEP), which merit further studies including improved quantification and addressing their biogeochemical and ecological role in the system. Finally, we realize that our first estimates of POC vertical and lateral fluxes need to be re-evaluated on a seasonal scale, taking into account the pronounced difference between dry and wet periods. Nevertheless, the POM fluxes appear however to be small, when compared to dissolved and gaseous carbon fluxes.

Acknowledgements This work was funded by Electricité de France and by the French National research programs PNCA and ECCO-PNBC. We thank Sandrine Richard and all the Hydreco Staff at Petit Saut for sampling facilities. This work was possible owing to the analytical facilities available at the EPOC institute. We are grateful to Philippe Martinez, Xavier Crosta, Henri Etcheber and Corinne Glé for their numerous advices. Robert Delmas (Laboratoire d'Aérodologie, Toulouse) and Alain Grégoire (EDF) were the initiators of this research on the C cycle at Petit Saut. F.G. benefited to a PhD grant from EDF.

References

- Abril G., Guérin F., Richard S., Delmas R., Galy-Lacaux C., Gosse P., Tremblay A., Varfalvy L., Dos Santos M.A. and Matvienko B. : Carbon dioxide and methane emissions and the carbon budget of a 10-years old tropical reservoir (Petit Saut, French Guiana). *Global Biogeochem. cycles*. In Press.
- Aller, R. : Mobile deltaic and continental shelf muds as suboxic, fluidized bed reactors. *Mar. Chem.*, 61, 143-155, 1998.
- Bellanger, B., Huon, S., Steinmann, P., Chabaux, F., Velasquez F., Valles, V., Arn, K., Clauer, N., Mariotti, A. : Oxic-anoxic conditions in the water

- column of a tropical freshwater reservoir (Pena-Larga dam, NW Venezuela). *Applied Geochem.*, 19, 1295-1314, 2004.
- Bianchi, T.S. and Findlay, S. : Plant pigments as tracers of emergent and submergent macrophytes from the Hudson River. *Can. J. Fish. Aqu. Sci.*, 492-494, 1990.
- Bianchi, T.S., Findlay, S. and Dawson, R. : Organic matter sources in the water column and sediments of the Hudson River Estuary : the use of plant pigments as tracers. *Est., Coast. Shelf Sci.*, 36,359-376, 1993a.
- Bianchi, T.S., Dibb, J.E. and Findlay, S. : Early diagenesis of plants in the Hudson River sediments. *Est., Coast. Shelf Sci.*, 36, 517-527, 1993b.
- Blair, N. : The $\delta^{13}\text{C}$ of Biogenic methane in marine sediments : the influence of Corg deposition rate. *Chem. Geol.*, 139-150, 1998.
- Borrego, C.M. and Garcia-Gil J. : Separation of bacteriochlorophyll homologues from green photosynthetic sulfur bacteria by reversed-phase HPLC. *Photosynth. Res.* 41, 157-163, 1994.
- Boschker, H.T.S. and Middelburg, J.J. : Stable isotopes and biomarkers in microbial ecology. *FEMS Microbiol. Ecol.* 40, 85-95, 2002.
- Buchanan, B.B. and Arnold, D.I. : A reverse KREBS cycle in photosynthesis : consensus at last. *Photosynth. Res.* 24, 47-53, 1990.
- Buffan-Dubau, E., Pringault, O. and De Wit, R. Artificial cold-adapted mats cultured from Antarctic lake samples. 1. Formation and structure. *Aqu. Microbial Ecol.* 26, 115-125, 2001.
- Collos, Y., Vaquer, A., Johnston, A.M., Pons, V., Bibent, B., and Richard, S. : Carbon fixation, ammonium uptake and regeneration in an equatorial lake : biological versus physical control. *J. Plankton Res.* 23, 263-270, 2001.
- Dumestre, J.-F., Vaquer, A., Gosse, P., Richard, S. and Labroue, L. : Bacterial ecology of a young equatorial hydroelectric reservoir (Petit-Saut, French Guiana). *Hydrobiol.* 400, 75-83. 1999.
- Dumestre, J.-F., Casamayor, E.O., Massana, R. and Pedros-Alio, C. : Changes in bacterial and archeal assemblages in an equatorial river induced by the water eutrophication of Petit-Saut dam reservoir. *Aqu. Microbial Ecol.* 26, 209-221, 2001.
- Elser, J.J., Fagan, W.F., Denno, R.F., Dobberfuhl, D.R., Folarin, A., Huberty, A., Interlandi, S., Kilham, S.S., McCauley, E., Schulz, K.L., Siemann, E.H. and Sterner, R.W. : Nutritional constraints in terrestrial and freshwater food webs. *Nature* 408, 578-580, 2000.
- Galy-Lacaux, C., Delmas, R., Kouadio, G., Richard, S. and Gosse, P. : Long-Term greenhouse gas emissions from hydroelectric reservoirs in tropical forest regions. *Global Biogeochem. Cycles* 13, 503-517, 1999.

- Garten, C.T., Cooper, L.W., Post III, W.M. and Hanson, P.J. Climate controls on forest soil C isotope ratios in the southern Appalachian mountains. *Ecology* 81, 1108-1119, 2000.
- Hamilton, S.K. and Lewis, Jr. W.M. : Stable carbon and nitrogen isotopes in algae and detritus from the Orinoco River floodplain, Venezuela. *Geochim. Cosmochim Acta* 56, 4237-4246, 1992.
- Houghton, J.T., Ding, Y., Griggs, D.J., Noguera, M., Van der Linden, P.J., Dai, X., Maskell, K. and Johnson, C.A. : *Climate Change 2001 : the scientific basis*. Cambridge University Press, New York, 2001.
- Hunsucker, S.W., Tissue, B.A., Potts, M. and Helm, R.F. : Screening Protocol for the UltraViolet-Photoprotective Pigment Scytonemin. *Analytical Biochemistry* 288, 227-230, 2001.
- Jeffrey, S.W., Mantoura, R.F.C. and Wright, S.W. : *Phytoplankton pigments in oceanography*. UNESCO Publishing. 1997.
- Keil, R.G., Mayer, L.M., Quay, P.D., Richey, J.E. and Hedges, J.I. : Loss of organic matter from riverine particles in deltas. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61 :1507-1511, 1997
- Lee, S. and Furhman, J.D. : Relationships between biovolume and biomass of naturally derived marine bacterioplankton. *Applied Env. Microbiol.*, 1298-1303, 1987.
- Lehmann, M.F., Bernasconi, S.M., Barbieri, A. and McKenzie, J.A. : Preservation of organic matter and alteration of its carbon and nitrogen isotope composition during simulated and in situ early sedimentary diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66, 3573-3584, 2002.
- Lemaire, E., Abril, G., De Wit, R. and Etcheber, H. : Distribution of phytoplankton pigments in nine European estuaries and implications for an estuarine typology. *Biogeochem.* 59, 5-23, 2002.
- Lonchouarn P., Lucotte, M. and Farella, N. : Historical and geographical variations of sources and transport of terrigenous organic matter within a large-scale coastal environment. *Org. Geochem.* 30, 675-699, 1999.
- Mari, X., Beauvais, S., Lemeé, R., Pedrotti, M.L. : Non-Redfield C :N ratio of transparent exopolymeric particules in the Northwestern Mediterranean Sea. *Limnol. Oceanogr.* 46, 1831-1836, 2001.
- Massé, A., Airs, R.L., Keely, B.J. and De Wit, R. : The impact of different intensities of green light on the bacteriochlorophyll homologue composition of the chlorobiaceae *Prosthecochloris aestuarii* and *Chlorobium phaeobacteroides*. *Microbiology* 150, 2555-2564, 2004.
- Mayer L.M., Keil R.G., Macko S.A., Joye S.B., Ruttenberg K.C. and Aller R.C. : Importance of suspended particulates in riverine delivery of bioavailable nitrogen to coastal zones. *Global Biogeochemical Cycles* 12 : 573-579, 1998.

- Mook W.G. and Tan F.C. : Stable carbon isotopes in rivers and estuaries. SCOPE 42 :245-264, 1991.
- Nieuwenhuize, J., Maas, Y.E.M. and Middelburg, J.J. : Rapid analysis of organic carbon and nitrogen in particulate materials. Mar. Chem. 45, 217-224, 1994.
- Onstad, G.O., Canfield, D.E., Quay, P.D., Hedges, J.I. : Sources of particulate organic matter in rivers from the continental USA : lignin phenol and stable carbon isotope compositions. Geochim. Cosmochim. Acta 64, 3539-3546, 2000.
- O'Reilly, C.M., Hecky, R.E., Cohen, A.S. and Plisnier, P.-D. : Interpreting stable isotopes in food webs : recognizing the role of time averaging at different trophic levels. Limnol. Oceanogr. 47, 306-309, 2002.
- Reynolds, C.S. : Vegetation processus in the pelagic : a model for ecosystem theory. Excellence in Ecology 9, Ecology Institute, Oldendorf/Luhe, 1997.
- Passow, U. : Transparent Exopolymeric Particules (TEP) in aquatic environments. Prog. Oceanogr. 55, 287-333, 2002.
- Powers, J.S. and Schlesinger W.H. : Geographic and vertical patterns of stable carbon isotopes in tropical rain forest soils of Costa Rica. Geoderma 109, 141-160, 2002.
- Richard S. : La mise en eau du barrage de Petit-Saut (Guyane française). Hydrochimie du fleuve Sinnamary avant la mise en eau, de la retenue pendant la mise en eau, du fleuve en aval. PhD Thesis. University Aix-Marseille I. 277 p, 1996.
- Schouten, S., Rupstra, W.I.C., Kok, M., Hopmans, E.C., Summons, R.E., Volkman, J.K. and Sinninghe Damste, J.S. : Molecular organic tracers of biogeochemical processes in a saline meromictic Lake (Ace Lake). Geochim. Cosmochim. Acta 56, 1629-1640, 2001.
- Sinha, R.P., Klish, M., Gröniger, A. and Häder, D.-P. : Ultraviolet-absorbing-screening substances in cyanobacteria, phytoplankton and macroalgae. J. Photochem. Photobiol. B : Biol. 47, 83-94, 1998.
- Sirevag, R., Buchanan, B.B., Berry, J.A. and Troughton, J.H. : Mechanisms of CO₂ fixation in bacterial photosynthesis studied by the carbon isotope fractionation technique. Arch Microbiol. 112, 35-38, 1977.
- Stanier, R.Y. and Smith, J.H.C. : The chlorophylls of green bacteria. Biochim. Biophys. Acta 41, 478-484, 1960.
- Stanier, R.Y. and Smith, J.H.C. : The chlorophylls of green bacteria. Biochim. Biophys. Acta 41, 478-484, 1960.
- St Louis, V.L., Kelly, C.A., Duchemin, E., Rudd, J.W.M., and Rosenberg, D.M. : Reservoir surfaces as sources of greenhouse gases to the atmosphere : a global estimate. BioScience 50, 766-775, 2000.

- Tan, F.C. : Discharge and carbon isotope composition of particulate organic carbon from the St Lawrence River, Canada. In : Degens E.T., Kempe S. and Weibin G. (Eds.) Transport of carbon and minerals in major world rivers. Mitt. Paläont. Inst. Univ. Hamburg, SCOPE/UNEP Sonderbd. 64 : 301-310. 1987.
- Vaquer, A., Pons, V., Lautier, J., 1997. Distribution Spatio-Temporelle du Phytoplancton dans le Réservoir de Petit-Saut (Guyane Française). Hydroécologie Appliquée 9, 169-193.
- Zullig H. 1989. Role of carotenoids in lake sediments for reconstructing trophic history during the late Quaternary. J. Paleolimnol. 2 : 23-40.

Résumé :

Les émissions de dioxyde de carbone (CO₂) et de méthane (CH₄) et le cycle du carbone dans la retenue de barrage de Petit-Saut et la rivière Sinnamary (Guyane Française) ont été étudiés dans le but de développer un modèle couplé hydrodynamique-biogéochimie. Le développement de ce modèle a nécessité l'étude de trois processus contrôlant ces émissions : (i) la production de CO₂ et de CH₄ lors de la dégradation de la matière organique (MO) des sols et de végétaux, (ii) l'oxydation aérobie du CH₄ dans la colonne d'eau du barrage et (iii) les processus d'échange gazeux à l'interface air-eau.

Sur 10 ans, les émissions atmosphériques se sont avérées très significatives, notamment les trois premières années ayant suivies la mise en eau, puis décroissent au cours du temps. Tandis que 50% des émissions de CO₂ ont lieu à la surface du lac, les émissions de CH₄ sont principalement localisées en aval des turbines.

Les émissions atmosphériques résultent de la dégradation de la MO (sol et biomasse issus de la forêt tropicale) immergée lors de la mise en eau et leur diminution au cours du temps découle de l'épuisement du stock de MO. Au terme de 10 ans, 20% du stock de carbone a été minéralisé et émis vers l'atmosphère sous forme de CO₂ et de CH₄. L'oxydation aérobie du CH₄ transforme plus de 95% du CH₄ diffusant depuis l'hypolimnion en CO₂ dans la colonne d'eau du lac et 40% du CH₄ entrant dans la rivière à l'aval. A l'échelle du barrage ce processus est responsable de l'oxydation de 90% du CH₄ produit et de 30% des émissions totales de CO₂. Le CH₄ et le CO₂ qui atteignent les eaux de surface du barrage sont émis vers l'atmosphère par flux diffusifs. L'étude de ce processus de transfert gazeux à l'interface air-eau montre que, en milieu tropical, les flux diffusifs sont accélérés par les fortes températures et les phénomènes pluvieux.

Le modèle est basé sur le modèle hydrodynamique SYMPHONIE 2D et les modules biogéochimiques développés dans le cadre de cette étude à partir des données cinétiques des processus étudiés. Les profils verticaux simulés de température, d'oxygène, de CO₂ et de CH₄ sont bien reproduits. Ce modèle pose les bases d'un outil opérationnel de modélisation pour la retenue de Petit Saut ainsi que pour d'autres réservoirs en milieu tropical.

Mots Clés : Carbone, Dioxyde de Carbone, Méthane, Milieu Tropical, Eaux Continentales, Lac, Rivière, Estuaire, émissions atmosphériques, Coefficient d'échange, Oxydation Aérobie du Méthane, Méthanogénèse, Modélisation, Couplage Hydrodynamique-Biogéochimie

Abstract

The emissions of carbon dioxide (CO₂) and methane (CH₄) and the carbon cycle in the Petit-Saut reservoir and in the Sinnamary River (French Guiana) were studied with an aim of developing a coupled physical/biogeochemical model. The development of this model required the study of three processes controlling these emissions: (i) CO₂ and CH₄ production during the mineralization in anoxic condition of organic matter (OM) from soils and plants, (ii) aerobic CH₄ oxidation in the water column of the lake and (iii) the processes involved in gas exchange at the air-water interface.

Over 10 years, atmospheric emissions were shown to be very significant, in particular the first three years having followed the reservoir impoundment and then decreased with time. While 50% of the CO₂ emissions take place at the surface of the lake, the emissions of CH₄ are mainly localized downstream from the turbines.

The atmospheric emissions result from the degradation of OM (soil and biomass originating from the tropical forest) flooded during impoundment and their reduction with time rises from the exhaustion of the OM stock. 10 years after impoundment, 20% of the carbon stock were mineralized and emitted to the atmosphere in the form of CO₂ and of CH₄. Aerobic CH₄ oxidation transforms more than 95% of the CH₄ diffusing upward from the hypolimnion into CO₂ in the water column of the lake and 40% of the CH₄ entering the river downstream of the dam. In the whole Petit Saut system, this process is responsible for the oxidation of 90% of the produced CH₄ and 30% of the total CO₂ emissions. The CH₄ and CO₂ which reach the water surface of the reservoir and of the river downstream of the dam are emitted to the atmosphere by diffusive flux. The study of this process of gas transfer to the interface air-water shows that, in tropical environment, diffusive fluxes are enhanced by the elevated temperatures and the rainy phenomena.

The model is based on the hydrodynamic model SYMPHONY 2D and the biogeochemical model developed during this study starting from the kinetic data of the studied processes. The simulated vertical profiles of temperature, oxygen, CO₂ and CH₄ are well reproduced. This model poses the bases of an operational tool of modeling for the Petit-Saut reservoir like for other reservoirs in tropical environments.

Key words : Carbon, Carbon Dioxide, Methane, Tropical environment, Continental waters, River, Estuary, Atmospheric emissions, gas transfer velocity, Aerobic Methane Oxidation, Methanogenesis, Modeling, Coupled Physical-Biogeochemistry Modeling
