

Sniffer: A Device for Sampling Gases from River Sediments SNIFFER : Un Dispositif de Prélèvement des Gaz Emis par les Sédiments Fluviaux



Jonathan Gervais^{1,2}, Pascal Breil², Franck Poly¹, Philippe Namour^{2*}

¹ Univ. Lyon, UCBL UMR CNRS 5557, INRAE 1418, VetAgro Sup, Laboratoire d'Ecologie Microbienne (LEM), bât G. Mendel, 43 boulevard du 11 novembre 1918, F-69622 Villeurbanne Cedex, France

² INRAE, UR RiverLy, Centre de Lyon-Grenoble Auvergne-Rhône-Alpes, 5, rue de la Doua CS 20244, F-69625 Villeurbanne, France

Corresponding Author Email: philippe.namour@inrae.fr

<https://doi.org/10.18280/i2m.200407>

Received: 22 June 2020

Accepted: 22 January 2021

Mots-clés:

sédiment, rivière, gaz à effet de Serre, mesure

Keywords:

sediment, river, gas, greenhouse effect, measurement

RÉSUMÉ:

Description et validation d'un nouveau dispositif iso-pression simple, peu coûteux de mesures quantitatives des émissions de gaz en rivière (le SNIFFER pour "Sampler of Natural INFluxes of Foul Emissions from River sediment"), validé, lors de deux campagnes de terrain, une première hivernale (18/12/13 au 20/02/14) et une seconde printanière (16/04/14 au 14/05/14) sur un cours d'eau soumis à des apports de matière organique d'un déversoir d'orage. Les émissions mesurées sont de l'ordre de 0,50 L/(m².J) de CH₄. Cette production est loin d'être négligeable et nous engage à reconsidérer la contribution des hydrosystèmes fluviaux dans les émissions totales de gaz à effet de serre.

ABSTRACT:

Description and validation of a new simple, inexpensive iso-pressure device for quantitative measurements of gas emissions in river (the SNIFFER for "Sampler of Natural InFluxes of Foul Emissions from River sediment"). The Sniffer was validated, during two field campaigns, a first in winter (18/12/13 to 20/02/14) and a second in spring (16/04/14 to 14/05/14) on a stream receiving some organic matter from a combined sewer overflow. The measured CH₄ emissions are of the order of 0.50 L/(m².day). This production is far from negligible and commits us to reconsider the contribution of water systems in total greenhouse gas emissions.

1. INTRODUCTION

Le changement global en cours modifiera très certainement les cycles biogéochimiques aquatiques. En effet ceux-ci sont fortement influencés par le climat (température, précipitations et saisons), l'agriculture (apports des fertilisants et ruissellement) et l'urbanisation (imperméabilisation et rejets). Atténuer l'impact du changement global est un des objectifs majeurs de toute stratégie de développement durable. De plus, il existe un besoin clair et urgent de mieux évaluer les sources d'émissions de gaz à effet de serre (GES) de toutes les activités humaines. La question des émissions de GES des masses d'eau continentales a été soulevée dans les forums scientifiques et politiques (cf. rapports du GIEC, Accord de Paris). Le métabolisme fluvial convertit une part non négligeable de ces flux trophiques (C & N) et son importance dans le bilan global des GES a récemment été réévalué [1]. L'azote et le carbone sont intensément recyclés conduisant à l'émission de formes gazeuses : N₂, CO₂, N₂O, CH₄ [2-4] et des taux d'élimination de l'azote pouvant aller jusqu'à 70% [5, 6]. Cependant, les origines réelles de ces gaz et leurs évolutions finales sont moins documentées et d'importantes lacunes subsistent dans notre connaissance sur l'intensité du métabolisme et sa localisation en rivière, notamment au niveau hyporhéique [7].

Ainsi, sur 27 cas dans lesquels les deux voies d'émission (diffusion and ébullition) ont été quantifiées, nous trouvons une large gamme d'estimation des émissions de CH₄ sous forme de bulles allant de 0% à 95% du flux total. De plus l'hétérogénéité spatiale et temporelle de ce processus semble remarquable. Enfin vue la très petite taille du groupe de données disponibles (n = 26 sites), il est difficile de suggérer une estimation pour le transfert des gaz depuis la rivière vers l'atmosphère [8]. Des estimations précises des émissions de GES par les masses d'eau urbaines et périurbaines sont nécessaires. Aussi, nous devons concevoir de nouveaux outils de prélèvement des gaz dans les cours d'eau afin d'améliorer notre capacité de quantification des émissions gazeuses et ainsi combler ce vide évident dans nos connaissances des processus biogéochimiques aquatiques.

Le verrou scientifique majeur dans la compréhension de ces émissions gazeuses est le manque de données de terrain en continu, empêchant tout calcul de flux et compréhension des facteurs déterminants les dynamiques de ces émissions. La mesure spectrométrique directe dans l'air est une première méthode demandant un appareillage relativement volumineux et coûteux, qu'il n'est pas raisonnable de laisser sur le terrain sans un important système de sécurité [9]. La mesure par chromatographie après prélèvement est tout aussi coûteuse, ponctuelle en temps/espace et nécessite des adaptations terrain

pour une mesure en continu [10].

De plus les flux diffusifs semblent faibles et erratiques, ce qui explique l'absence d'information sur l'ébullition (émission brutale de bulles de gaz depuis les eaux de surface vers l'atmosphère). L'ébullition est un important mécanisme de transfert des gaz comme le CH₄ vers l'atmosphère. Si le prélèvement d'atmosphères gazeuses est assez aisé à l'aide de sacs [11] ou de tubes [12], la mesure représentative du dégazage effectif en milieu courant nécessite certaines précautions pour bien cerner et quantifier le phénomène.

En raison de leur nature stochastique, cependant, les flux d'ébullition sont difficiles à suivre avec précision. Les mesures en ligne dans les égouts ont également révélé des variations temporelles et spatiales hautement dynamiques de la production de CH₄ en raison de facteurs tels que le temps de rétention hydraulique, le rapport surface/volume, la température et la concentration de matière organique dans les eaux usées [13].

Les techniques les plus classiques consistent à utiliser des enceintes closes chargées de collecter tout gaz émanant du sédiment. Ces chambres sont également utilisées pour collecter les gaz de rizières [14]. Ces techniques présentent l'inconvénient de ne pas permettre la quantification des gaz naturellement émis ni *a fortiori* un suivi en continu du flux de gaz. Ils ont vocation à caractériser les types de gaz produits. Ce sont des préleveurs passifs, qui intègrent l'information sur une durée, avec perte de la dynamique de production et un biais de mesure lié à la variation de pression dans le dispositif qui limite le flux gazeux. Le manque d'outils fiables de mesure des émissions de GES en rivière et les nombreuses incertitudes sur les flux émis, conduisent à une absence de consensus sur les flux réels et leur contribution au réchauffement climatique. Il était donc nécessaire d'imaginer un dispositif levant ces deux contraintes (volume fixe et pression croissante).

Cet article propose un nouveau type de préleveur quantificateur de gaz iso-pression, adapté à la collecte dynamique des gaz émis par les sédiments. Ce nouveau dispositif a été évalué en laboratoire pour fiabiliser le protocole de prélèvement des gaz depuis le dispositif de collecte et dans un ruisseau soumis à des surverses de Déversoir d'Orage (DO), en milieu périurbain. Ce déversoir constitue une source d'apports récurrents de matière organique, à l'origine d'une activité microbienne anaérobie plus importante dans le sédiment.

2. MATERIELS ET METHODES

2.1 Site expérimental

Le site d'expérimentation (la rivière Chaudanne) se situe sur le bassin de l'Yzeron, un affluent de rive droite du Rhône (France), dont une grande partie du bassin est en zone périurbaine, à l'ouest de Lyon. Le bassin de l'Yzeron est constitué d'un amont (Monts du Lyonnais) surtout rural (taux d'urbanisation <10%; données : CORINE Land Cover 2006) de nature granitique et gneissique. Plus en aval, succède le Plateau Lyonnais, zone périurbaine (urbanisée à ~23%) et de même nature géologique. Le climat du bassin est de type continental tempéré, soumis à des influences océaniques et méditerranéennes. La moyenne annuelle des précipitations est de 700 mm. L'étude porte sur la Chaudanne, un petit affluent en rive gauche de l'Yzeron parcourant le Plateau Lyonnais (Figure 1).

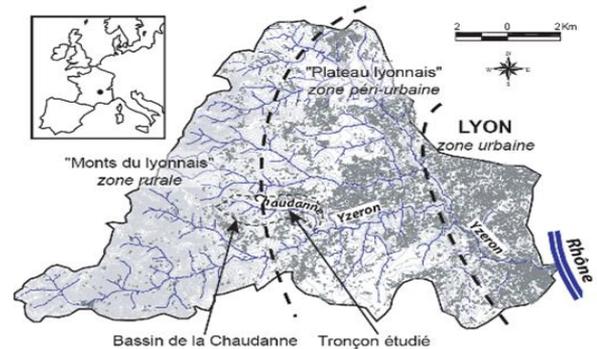


Figure 1. Carte de localisation du site d'étude délimité en 3 zones (types rural, péri-urbain et urbain). Le ruisseau Chaudanne se situe dans la zone péri-urbain intermédiaire [15]

La surface du bassin versant de la Chaudanne est de 2,6 km² pour un linéaire de ruisseau de 2,2 km. Le ruisseau coule vers le sud-est, à partir de 443 m d'altitude jusqu'à sa confluence avec l'Yzeron à 306 m (pente moyenne de 3,6%). Le ruisseau s'écoule sur des arènes gneissiques dépourvues de carbonates (colluvions et alluvions [16]). Les données hydrologiques sont suivies dans le cadre de l'Observatoire de Terrain en Hydrologie Urbaine (OTHU) depuis 1997 et donnent un bon aperçu du caractère pluvial et réactif du bassin de l'Yzeron et de l'effet de l'urbanisation sur le régime d'écoulement des cours d'eau [17]. La faible évapotranspiration hivernale, explique le débit continu de la Chaudanne de novembre à mai. En revanche, la Chaudanne connaît des étiages estivaux sévères, voire des assecs (cours d'eau intermittent). La station suivie est située en aval d'un DO. Le débit moyen du secteur est de 14,5 L/s (période 2002-11), mais le débit instantané extrême peut atteindre 1 000 L/s lors de fortes crues supra-décennales. L'effet des débits du DO est faible sur le débit moyen annuel de la Chaudanne. En année moyenne, des débits maximaux et intermittents sont constatés en été lors des surverses d'orages. Le débit est alors composé en moyenne de 85% d'eau usée du réseau unitaire. Les débits de pointes des surverses peuvent atteindre 270 L/s. L'analyse statistique réalisée sur les débits déversés indique un débit, une durée de surverse et un volume médians respectivement de 31 L/s, 16 min, et 19,2 m³. La perturbation du régime hydrologique se manifeste aussi par un élargissement sensible du cours d'eau en aval du DO qui passe de 1 à 1,6 m en moyenne, accompagné d'un processus d'incision. La température de l'eau de surface est comprise entre 1,2°C en hiver et 21,8°C en été avec une moyenne de 9,2°C sur l'année. Celles du sédiment à 30 cm de profondeur sont similaires avec cependant une moyenne légèrement supérieure de 0,2°C. Cela témoigne d'une très bonne connexion entre les compartiments superficiel et hyporhéique.

Le dispositif a été testé en aval du DO de Grézieu-la-Varenne juste en amont de deux seuils poreux aménagés pour contrecarrer le processus d'incision et de sapement des berges. Ces seuils se sont remplis de sable pour l'essentiel, constituant des massifs sableux qui piègent une partie de la pollution délivrée par le DO.

2.2 Matériel

2.2.1 Description du dispositif d'échantillonnage et de mesure
L'appareil a été nommé Sniffer pour "Sampler of Natural INFluxes of Foul Emissions from River sediment". Le corps

entier du Sniffer est opaque, à l'exception du tube de contrôle de niveau, afin d'éviter toute photosynthèse susceptible de perturber la mesure du gaz et toute élévation de température excessive qui influence le volume du gaz. Par mesure de précaution, le Sniffer, une fois installé, a été enveloppé d'une feuille d'aluminium pour limiter l'effet du rayonnement solaire.

Un Sniffer est composé de trois éléments en PVC et acier inoxydable : un tube central et de deux bouchons, à chaque extrémité (Figure 2).

- (1) le bouchon supérieur composé d'une pièce filetée en PVC se vissant sur le deuxième élément (tube central). Ce bouchon supérieur est usiné avec un filetage externe et un joint torique pour assurer son étanchéité une fois vissé. Il est traversé par un tube en acier inoxydable équipé dans sa partie supérieure externe d'un septum et un bouchon en plastique noir percé qui permettent l'échantillonnage des gaz collectés à l'aide de tubes sous vide (Venoject®).
- (2) le tube central (ou cartouche à gaz) en PVC (L : 300 mm ; \varnothing_{int} : 42,6 mm), est fileté intérieurement aux deux extrémités. Celui-ci possède également quatre trous (\varnothing_{ext} 7,9 mm) qui reçoivent quatre tubulures en acier inoxydable enfoncées en force pour assurer l'étanchéité (L : 1,25 m ; \varnothing_{ext} : 8 mm). Ces tubulures servent à recevoir les tuyaux d'entrée des gaz, de sortie de l'eau et d'un indicateur de niveau.

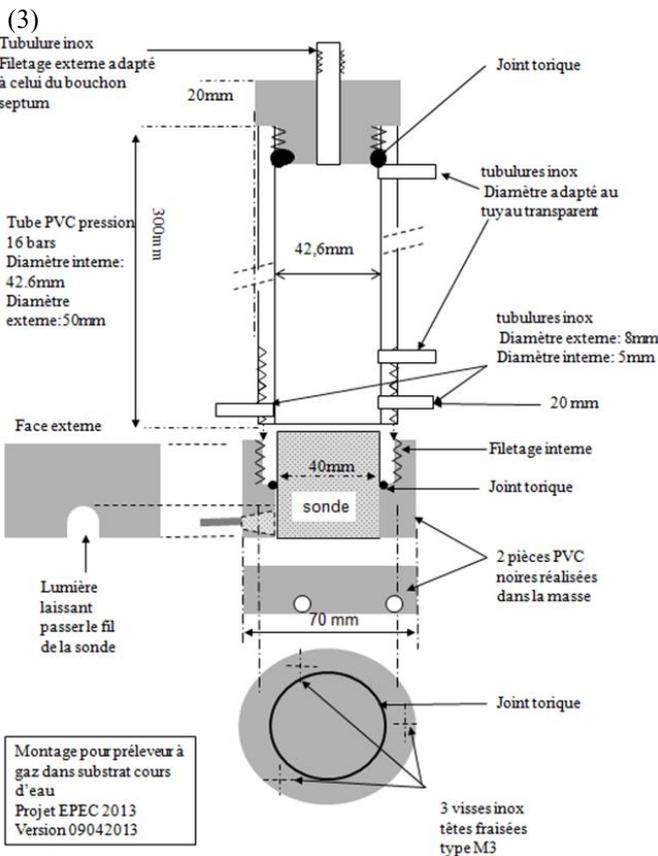


Figure 2. Représentation des trois éléments composant le Sniffer assemblé

- (4) le bouchon inférieur est composé de deux unités (Figure 1). La première unité est circulaire et trouée en son centre, elle présente une lumière sur le côté afin de permettre le passage du fil du capteur de niveau d'eau (sonde à ultra-

sons). La deuxième unité est plate et circulaire avec une rigole qui accueille un joint torique assurant l'étanchéité entre le bouchon inférieur et le tube central. Il y a également trois vis en inox à tête fraisée type M3 qui viennent maintenir l'ensemble de cette troisième pièce et assurent l'étanchéité entre le capteur de niveau d'eau et le bouchon inférieur.

La surveillance du niveau d'eau par mesure optique a été étudiée mais les effets de la lumière sur les gaz collectés ne sont pas bien maîtrisés. Aussi, nous avons adopté une technologie plus inerte: la mesure par ultrasons. Une sonde à ultrasons immergée SND-UST 540 a été utilisée en tant que capteur de niveau d'eau (capteur à ultrasons émetteur / récepteur à un élément 500 kHz en mode réflexion, zone aveugle : 6 cm, CR2M, Asnières-sur-Seine, France). La sonde à ultrason immergée (USI), présente l'avantage de ne pas être influencée par la variation de pression atmosphérique. Cette technologie est basée sur l'analyse du temps de parcours des ultrasons émis puis réfléchis sur l'interface eau-ciel gazeux. La température de l'eau dans le Sniffer est surveillée par une sonde à ultrasons immergée qui utilise ces données pour corriger la vitesse de propagation des ultrasons dans l'eau. Connaissant la vitesse de propagation dans l'eau, la précision de la mesure est de l'ordre du millimètre. Partant d'une situation initiale où la cartouche est remplie d'eau ultra-pure (pour minimiser toute activité biologique interne), la sonde USI permet de suivre la baisse du niveau d'eau consécutive à l'entrée du gaz dans la cartouche. La sonde devait aussi être capable de fonctionner en alimentation à faible voltage (ici 12 V), afin de pouvoir fonctionner hors réseau électrique. Pour obtenir une quantification en temps réel et en continu, la sonde a été connectée à une centrale d'acquisition (CR2M, type SAB600) qui permet d'alimenter la sonde USI, de gérer les impulsions, de stocker les données de mesure de la sonde à un pas de temps minimal de la minute et selon une stratégie dite à pas de temps variable qui permet de ne retenir que les valeurs correspondant à des variations du niveau d'eau. Cette stratégie permet d'économiser la mémoire de l'enregistreur de données.

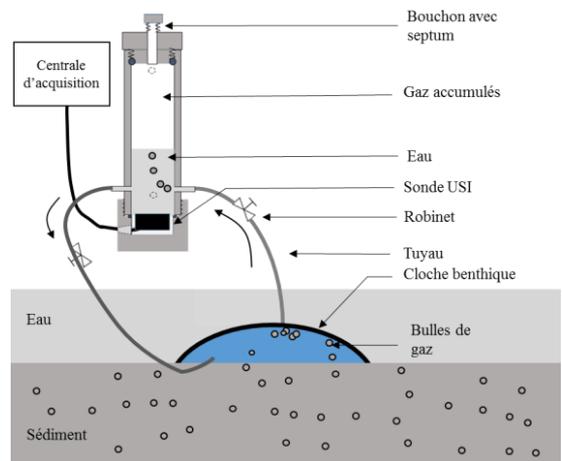


Figure 3. Représentation du Sniffer assemblé en conditions opérationnelles

Le Sniffer est connecté à une cloche benthique en verre (\varnothing_{int} 200 mm) par des tuyaux souple en Versilic® (\varnothing_{ext} : 10 mm) selon la Figure 3. Une fois assemblées toutes les pièces du Sniffer, celui-ci doit être rempli d'eau. Des tests d'étanchéité sont réalisés en fermant les tubes d'entrée et sortie et en imposant une charge d'un mètre d'eau par le bouchon du

septum. On distingue dans la Figure 3 le chemin du gaz qui remonte naturellement depuis la cloche vers le tube d'entrée latéral dans la cartouche, traverse l'eau de la cartouche et s'accumule dans le haut de la cartouche. La pression du gaz et de l'eau s'équilibre par vidange de l'eau de la cartouche vers la rivière. L'ensemble maintient une pression égale entre la rivière et la cartouche.

2.2.2 Echantillonnage des gaz du Sniffer

L'échantillonnage est réalisé à l'aide de tubes Venoject® (Duster SAS, France), préalablement purgés à l'hélium (3 cycles de 240 s). Les tubes Venoject® se trouvent en surpression d'hélium grâce à un banc d'inertage. Lors de l'échantillonnage, 9 mL de gaz sont retirés du tube Venoject® avec une seringue de 10 mL équipée d'une aiguille 26G ; la seringue est purgée avec du gaz issu du septum du Sniffer ; puis 9 mL sont prélevés du Sniffer et injectés dans un tube Venoject®.

2.2.3 Evaluation en laboratoire du fonctionnement du Sniffer

La validation du Sniffer et la vérification de l'absence de contamination par les gaz atmosphériques ont été menées : une évaluation quantitative pour s'assurer que le Sniffer complet mesure précisément et avec justesse les volumes de gaz collectés ; et une évaluation qualitative permettant de vérifier l'absence de contaminations engendrées par l'air ambiant (N₂, O₂).

Le dispositif a été testé au laboratoire d'une part :

- (1) **Quantitativement**, par injection en configuration de terrain des quantités connues d'air ambiant sous la cloche benthique et suivi des volumes affichés par le Sniffer. Ces essais ont été répétés 15 fois pour cinq volumes d'air injectés (50, 100, 150, 200 et 250 mL) ;
- (2) **Qualitativement** par la vérification du Sniffer, entièrement monté avec la cloche benthique, en



Photo 1. A gauche : Remplissage de la cartouche du Sniffer à l'aide d'un bidon d'eau ultra-pure. On distingue la cloche benthique et les tuyaux d'entrée et sortie d'eau. (note : le tube en PVC gris est un piézomètre hyporhéique indépendant du Sniffer abritant une sonde multiparamètre) ; à droite le Sniffer en place

3. RÉSULTATS & DISCUSSION

3.1 Validation quantitative au laboratoire

Afin d'évaluer le comportement du dispositif de collecte pour des apports de gaz, le Sniffer est testé par cinq injections fractionnées de 50 mL d'air ambiant toutes les 5 min dans la cloche benthique. La manipulation est répétée trois fois.

La Figure 4 montre la variation de la quantité gaz mesurée

configuration de terrain, de l'absence de contamination par l'air par remplissage de la cloche avec de l'hélium et analyse des gaz prélevés par Venoject® dans la cartouche.

Les **modes de prélèvements** des gaz contenus dans le Sniffer ont également été évalués, afin de vérifier l'absence de contamination possible entre la cartouche et l'analyse des gaz en laboratoire. Cette seconde série d'expériences a consisté à tester trois modes de prélèvement des gaz dans le Sniffer préalablement rempli de CH₄ ou de N₂O :

- (1) Mesures sur le flacon ayant servi de contenant aux gaz injectés dans la cloche benthique, utilisées comme valeurs de référence ;
 - (2) Mesure directe par connexion du CPG directement sur le septum du Sniffer ;
 - (3) Mesures au moyen de tubes sous vide type Venoject®, préalablement purgés à l'hélium et analyse en laboratoire.
- Chaque test a été réalisé en triplicats.

Les gaz échantillonnés sont analysés par un microchromatographe sur phase gazeuse μ GC-R3000 (SRA, Marcy-l'Etoile France) composé d'un injecteur MEMS, détecteur TCD et colonnes capillaires VAR Molsieve 10 m GcModule, VAR PPQ 10 m GcModules thermostatées respectivement à 100°C et 70°C.

2.2.4 Installation sur le terrain

En rivière, le Sniffer est fixé à une tige support enfoncée dans le sédiment et les circuits sont remplis d'eau ultra pure par le tube souple déconnecté de la cloche benthique. Cela afin de chasser toute bulle de gaz dans le dispositif et d'établir un circuit hydraulique continu pour ne pas forcer ou limiter le dégazage des sédiments mais aussi afin de laisser circuler les gaz dans le Sniffer. L'eau ultra-pure a été retenue pour ces propriétés stériles, son absence de gaz et d'ions dissous. La station est programmée pour une acquisition à un pas de temps variable.

en fonction des injections fractionnées d'air ambiant sous la cloche benthique (moyenne de trois répétitions). Elle montre une bonne superposition des trois essais avec des pentes proches de 1 (1,100 ; 1,090 ; 1,085) et R² proches de 0,9995 ; 0,9980 et 0,9999. La reproductibilité des mesures sur les trois essais réalisés (3 x 5 injections pour chaque volume) est particulièrement bonne, avec un coefficient de variation pour n= 5 inférieur à 1%. Le Sniffer permet donc une mesure précise et reproductible des volumes de gaz collectés par la

cloche benthique. Notons toutefois une tendance du capteur à mesurer des volumes par excès, systématiquement supérieurs d'environ 7% par rapport aux volumes injectés sous la cloche. Ce biais du Sniffer est aisément corrigé *a posteriori*.

3.2 Validation qualitative au laboratoire

Le Sniffer est testé par injections fractionnées de 50 mL d'hélium toutes les 5 min dans la cloche benthique. La manipulation est répétée trois fois. Le gaz est échantillonné selon le protocole de terrain défini ci-dessus et analysé par CPG, afin de déterminer les éventuelles contaminations par les gaz ambiants engendrées par le protocole.

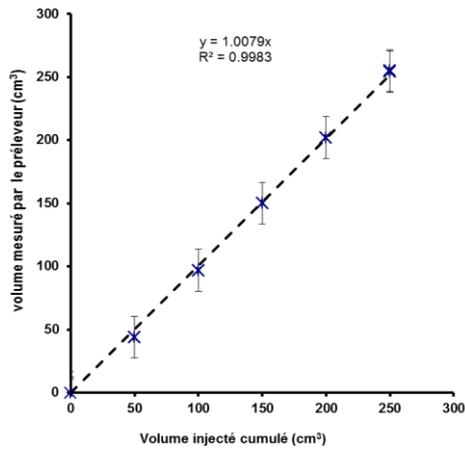


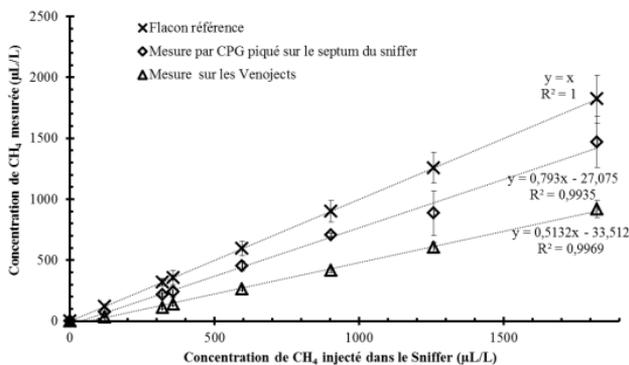
Figure 4. Variation du volume de gaz mesuré par le Sniffer en fonction des volumes d'air ambiant injectés sous la cloche benthique, en configuration de terrain

Les boîtes de Tukey (Figure 5) permettent de voir l'homogénéité des résultats, à part quelques valeurs extrêmes, pour les teneurs en N₂, O₂ et CO₂.

Tableau 1. Teneurs en gaz analysés et variations statistiques

Gaz analysé	Moyenne (mL/L)	Ecart type	Coefficient de variation
CO ₂	0,26	0,07	26%
N ₂	26	5	19%
O ₂	7,5	1,4	18%

Le coefficient de variation (Tableau 1) est faible ce qui



conforte la stabilité du mode de prélèvement. Les écarts-types nous donne les concentrations en mL/L en dessous desquelles nous ne pourrions pas interpréter les résultats pour l'O₂, le N₂ et le CO₂. Aussi, ce protocole engendre pour la plupart des cas une contamination moyenne du Venoject® de 26,4 mL/L de N₂, 7,5 mL/L d'O₂ et 262 µL/L de CO₂ avec n= 91.

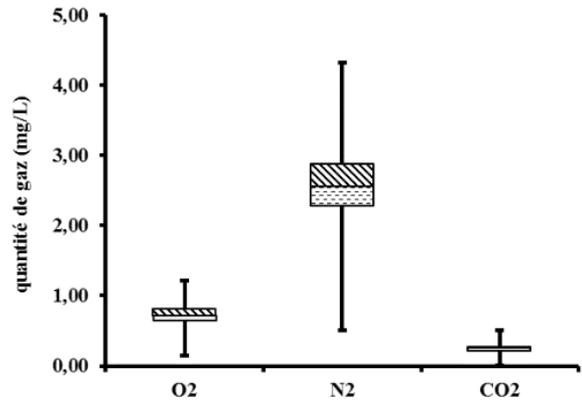


Figure 5. Représentation des résultats sous forme de boîtes de Tukey pour les teneurs en N₂, O₂ et CO₂, réalisée à partir d'un jeu de données n=91 (3*31 essais moins deux échantillons non correctement piqués)

3.3 Prélèvement et analyse des gaz au laboratoire

Des quantités connues de gaz (CH₄ et N₂O) ont été injectées dans le Sniffer et prélevées ensuite selon deux procédures de prélèvement en vue d'analyses :

- (1) Prélèvement directe et injection dans le chromatogramme. Le gaz est directement prélevé dans le Sniffer via une aiguille piquée dans le septum et un capillaire en Téflon. Le chromatographe prélève les gaz et les analyse automatiquement ;
- (2) Les tubes Venoject® se trouvent en surpression d'hélium. Lors de l'échantillonnage, 9 mL de gaz sont retirés du tube Venoject® puis 9 mL de gaz sont prélevés du Sniffer et injectés dans un tube Venoject® à moyen d'une seringue.

Les mesures de concentration effectuées dans les flacons à plasma en verre de 150 mL scellés avec un septum en caoutchouc (Verre équipement 69660 Collonges-au-Mont-d'Or France) sont utilisées comme valeurs de référence.

La Figure 6 montre les résultats des analyses de CH₄ et N₂O prélevés selon les trois modes d'échantillonnage.

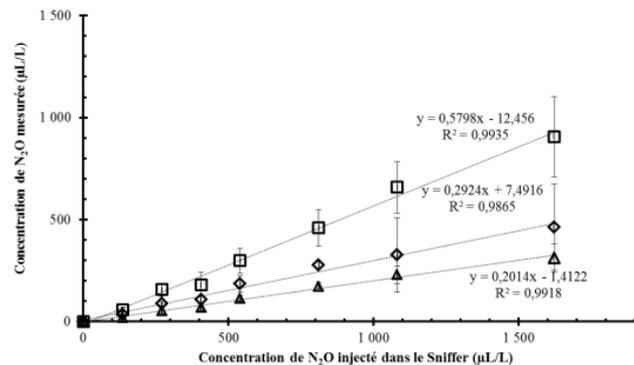


Figure 6. Concentrations de CH₄ et N₂O injectées dans le dispositif et concentrations mesurées en fonction du type de prélèvements (flacon, mesure directe par CPG et prélèvement par Venoject®)

Nous observons une bonne linéarité des trois protocoles de prélèvement. Quel que soit la technique les coefficients de détermination R^2 sont supérieurs à 0,99, sauf pour le N_2O prélevé directement par un capillaire installé sur le Sniffer.

La Figure 7 présente les rendements mesurés pour les deux gaz CH_4 et N_2O par rapport aux valeurs références des flacons d'étalonnage. Les concentrations mesurées devraient être identiques à celles injectées or ce n'est pas le cas. Cet effet est encore plus prononcé avec le N_2O mais cela est corrélé avec sa plus forte solubilité dans l'eau comparé au CH_4 . Ces deux graphiques montrent également qu'en passant par une phase de récupération des gaz dans un Venoject®, on obtient une concentration en gaz encore moins élevée que la concentration initiale. Quel que soit le mode de prélèvement (piquage CPG directe ou Venoject®), les rendements sont supérieurs pour le CH_4 (respectivement 72% et 41%) par rapport à ceux calculés pour N_2O (respectivement 57% et 31%). Cet effet de perte plus prononcé pour le N_2O en comparaison du CH_4 est corrélé avec la plus forte solubilité du N_2O dans l'eau (1,14 g/L) comparé au CH_4 . (22 mg/L, 25°C). Le système de prélèvement isopression piège donc dans sa phase aqueuse une partie des gaz émis (environ 30% du CH_4 et 40% du N_2O), et cela sans doute de façon très similaire à celle dont la colonne d'eau superficielle piège les gaz émis par le sédiment. Notre dispositif nous informe donc d'avantage sur le potentiel d'émission vers l'atmosphère de gaz sédimentaires que sur la libération réelle de gaz depuis le sédiment vers la colonne d'eau. Une table des équilibres eau/gaz est nécessaire afin

d'approcher une quantification plus réelle de la production sédimentaire. Ces mesures par défaut devront donc être corrigées par la suite pour s'approcher d'une estimation plus réaliste des quantités de gaz réellement émis par le sédiment.

Ces plus faibles rendements des prélèvements par tubes Venoject® sont attribuables à la présence d'hélium résiduel contenu dans les tubes, après le cycle de purges des tubes, malgré la mise finale sous vide. En effet, le protocole de prélèvement consiste à retirer 9 mL d'hélium avant d'injecter les gaz prélevés, mais le Venoject® a un volume réel de 12 mL. De plus, l'utilisation d'une seringue sur le terrain ne permet pas de réaliser une dépression très poussée. Ainsi, l'hélium résiduel dans le Venoject® dilue les gaz injectés. En effet, le prélèvement par Venoject® ne mesure en moyenne que $57 \pm 8\%$ du CH_4 et $63 \pm 5\%$ et du N_2O collectés par le dispositif soit globalement 60% du gaz collecté sans qu'une différence ne soit significative entre les deux gaz, confirmant un phénomène purement physique de dilution dans le gaz résiduel du Venoject®.

3.4 Suivis des émissions gazeuses sédimentaires en rivière

Deux campagnes de mesure d'émissions de gaz sédimentaires ont été menées. Une première en hiver 2014, du 18/12/13 au 20/02/14. Une seconde en début de printemps 2014 du 16/04/14 au 14/05/14.

3.4.1 Variation des débits

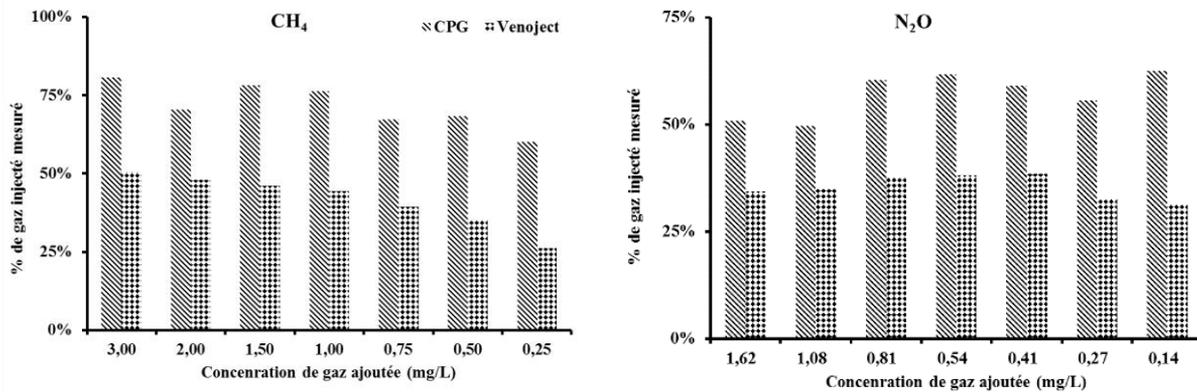


Figure 7. Pourcentages de CH_4 et N_2O mesurés en fonction des quantités injectées dans le dispositif et du type de prélèvements (mesure directe par CPG et prélèvement par Venoject®)

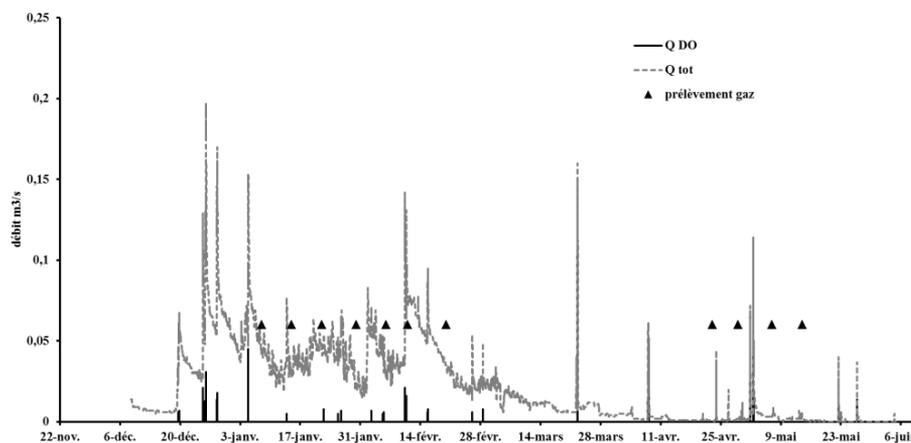


Figure 8. Débit de la rivière (Q_{tot}) et débit du déversoir d'orage (Q_{DO}) en m^3/s , campagnes de mesure : triangles noirs)

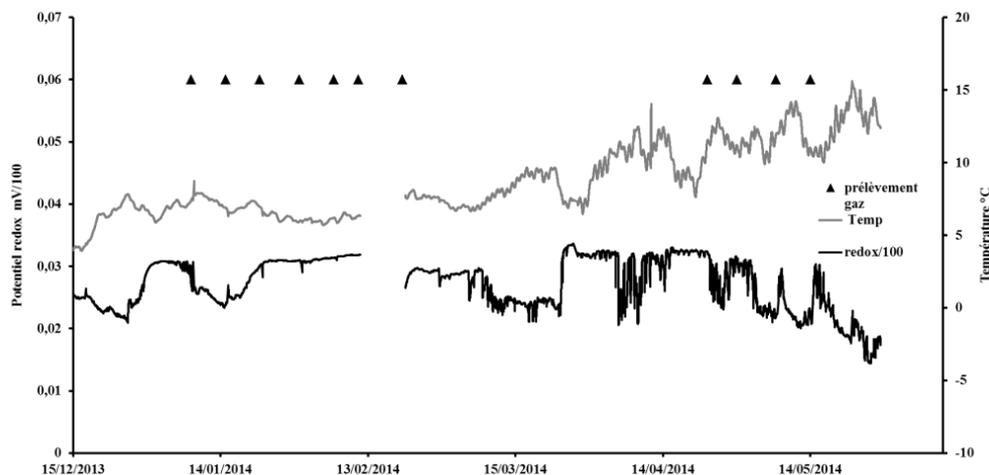


Figure 9. Température de l'eau hyporhéique (°C) et potentiel redox du sédiment (sonde multiparamétrique du piézomètre de la photo 1) pendant la période de mesure des gaz

La Figure 8 retrace les conditions de débit contrastées entre les deux campagnes de prélèvement d'hiver et de printemps 2014. La campagne d'hiver s'est déroulée en période de hautes eaux (30 à 84 L/s) alors que la campagne de printemps a eu lieu en période de basses eaux (0 à 15 L/s).

3.4.2 Variations de la température et du potentiel redox

Les enregistrements en continu de la température de l'eau et du potentiel redox montrent (Figure 9) aussi deux périodes contrastées avec une première période (hiver 2014) affichant des températures basses ($6,6 \pm 0,6^\circ\text{C}$) et un potentiel redox relativement stable à 203 ± 141 mV (CV% : 70%). Alors que la seconde période est marquée par une hausse de la température moyenne à $11,2 \pm 1,5^\circ\text{C}$ et un potentiel redox plus variable (CV : 111%) et à tendance décroissante 166 ± 183 mV, indiquant une augmentation de l'activité biologique (indiquée par la baisse du redox due à une consommation des accepteurs d'électrons disponibles dans les sédiments) stimulée par l'augmentation concomitante de la température. Donc deux campagnes relativement contrastées de mesure.

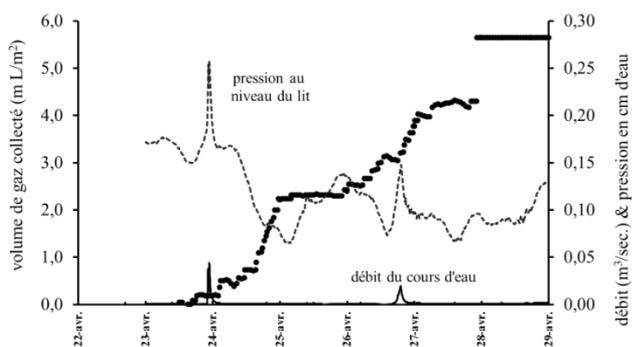


Figure 10. Volume collecté de gaz (mL/m^2 , points noirs) sur les sédiments de la Chaudanne en fonction de la pression totale (atmosphérique et hauteur d'eau) au niveau du sédiment de la rivière (exprimée en cm d'eau, ligne en tirets gris) et du débit du cours d'eau (m^3/s , ligne en noir)

3.4.3 Influence de la pression atmosphérique

La Figure 10 montre l'influence des pressions totale (hydrostatique et atmosphérique) au niveau du sédiment dans la rivière Chaudanne, sur la quantité de gaz enregistrée par le Sniffer entre le 23/04/2014 et le 29/04/2014 (Cf. Figure 10).

Au cours de cette campagne de mesure, un volume total de gaz de $4,04 \text{ L}/(\text{m}^2)$ a été collecté, dont $0,42 \text{ L}/(\text{m}^2)$ de CH_4 .

L'ébullition, constatée par ailleurs de visu sur le terrain, semble être contrôlée par les baisses de pression mesurées dans la zone hyporhéique du sédiment (puits hyporhéique de la Photo 1). En effet, à chaque baisse de pression correspond une augmentation du volume de gaz collecté. Les chutes de pression atmosphérique précèdent souvent les épisodes pluvieux comme l'indiquent les hausses de débit du cours d'eau mais cela peut aussi se produire sans précipitation. En revanche les phases de stockage se produisent lors des hausses de pression comme celles marquées par les montées de débit ou de pression atmosphérique.

3.4.4 Composition des gaz émis

La Figure 11 montre la composition des prélèvements de gaz pour les deux périodes de prélèvements : hiver et printemps. Globalement les deux périodes montrent des émissions de même composition, avec dans l'ordre d'importance, l'azote N_2 qui représente en moyenne 71% des gaz émis en hiver et 68% au printemps ; CH_4 vient en seconde position avec 26 et 28% des gaz émis, puis l'oxygène 3 et 4% ; viennent ensuite le CO_2 avec respectivement 0,45 et 0,37% et le protoxyde d'azote N_2O détecté qu'à l'état de traces uniquement au printemps 0,3%.

Toutefois, notons des disparités dans la composition des gaz, avec par exemple 93% de N_2 et seulement 5% de CH_4 pour le prélèvement effectué entre le 18/12/2013 et le 08/01/2014, alors que le prélèvement effectué un mois plus tard (06 au 11/02/2014) contient plus que 51% de N_2 pour 46% de CH_4 . Cela peut correspondre à une augmentation de l'activité microbienne liée à la hausse de $6,6^\circ\text{C}$ à $11,2^\circ\text{C}$, comme l'indique la Figure 12, avec une production de gaz semblant liée approximativement ($R^2 = 0,7610$) à la température de l'eau hyporhéique par une fonction exponentielle du type $y = a.e^{(bx)}$ obéissant à l'équation d'Arrhenius. Cette équation exprime la variation de la vitesse d'une réaction chimique en fonction de la température. Elle s'applique ici à la production du gaz émis par l'activité microbologique, elle-même dépendante de la température. La dispersion des points autour de la courbe de régression pouvant être attribuée à une action de la pression atmosphérique (Cf. Figure 10) sur la libération du gaz (phénomène d'ébullition). La production quotidienne totale de gaz passant pour les mêmes périodes de $0,07 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{j})$ à $1,14 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{j})$, dont $0,54 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{j})$ de CH_4 .

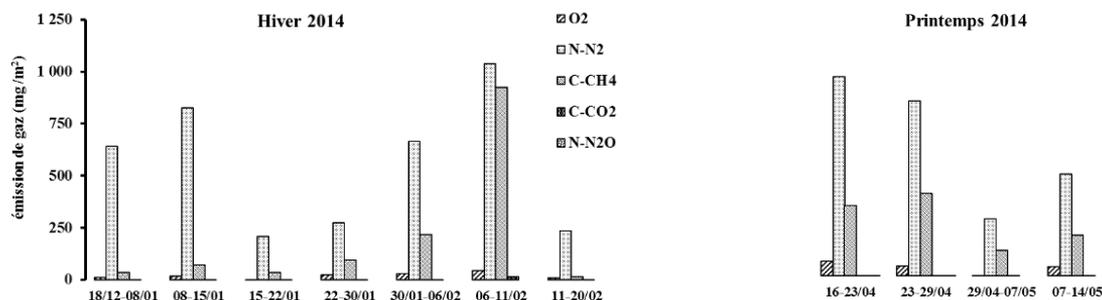


Figure 11. Composition des gaz sédimentaires prélevés sur la Chaudanne lors de l'hiver et du printemps 2014

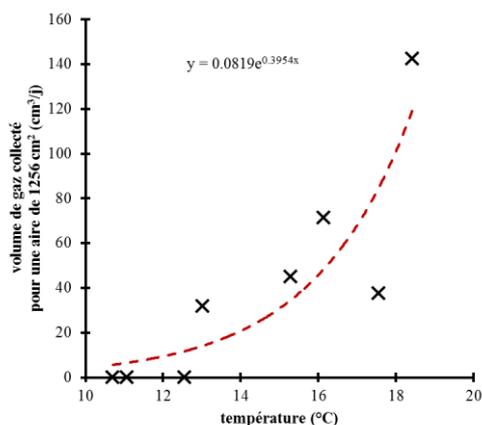


Figure 12. Relation volume de gaz produit en fonction de la température moyenne de l'eau hyporhéique, 30 cm sous le substrat

Peu d'études mesurent directement les émissions de GES par des chambres flottantes, ou les formes dissoutes [18-20]. L'ampleur de ces émissions quotidiennes varie d'une étude à l'autre, d'une dizaine de $\mu\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{j})$ [21] à près de $5 \text{ mg}/(\text{m}^2\cdot\text{j})$ [22] pour le N_2O et de moins de $0,4 \text{ mg}/(\text{m}^2\cdot\text{j})$ à près de $200 \text{ mg}/\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{j})$ pour le CH_4 , soit d'environ $0,5 \text{ mL}/(\text{m}^2\cdot\text{j})$ à près de $270 \text{ mL}/(\text{m}^2\cdot\text{j})$ [23]. Cependant, à notre connaissance, aucune étude n'a évalué ces émissions sur un cycle hydrologique complet. De plus plusieurs études montrent que les émissions de GES dépendent étroitement de l'apport organique tant pour CH_4 [24] que N_2O [25]. Les rejets d'intrants organiques, comme les rejets de déversoirs d'orages, doivent donc fortement conditionner ces émissions.

La géologie du bassin versant semble influencer la pression partielle p de CH_4 dans l'eau. La $p\text{CH}_4$ semble plus élevée dans les cours d'eau drainant des bassins de schiste ($306 \mu\text{L}/\text{L}$ ($219 \mu\text{g}/\text{L}$) ; $p\text{CH}_4$ (eq.) = 116) par rapport aux bassins dolomitiques plus profondément incisés ($130 \mu\text{L}/\text{L}$ ($93 \mu\text{g}/\text{L}$) ; $p\text{CH}_4$ (eq.) = 51) [26]. En utilisant le rapport des $p\text{CH}_4/p\text{CO}_2$ comme indice de métabolisme anaérobie (ratio forme réduite sur forme oxydée), les bassins de schiste ont près de deux fois plus d'anaérobiose ($p\text{CH}_4/p\text{CO}_2 = 0,046$) que les bassins dolomitiques ($p\text{CH}_4/p\text{CO}_2 = 0,024$). D'autre part, la $p\text{CO}_2$ varie peu selon la géologie du bassin versant (schiste vs dolomie) mais passe d'une moyenne de $3\,340 \mu\text{L}/\text{L}$ ($2,3 \text{ mg}/\text{L}$) au printemps à $9\,927 \mu\text{L}/\text{L}$ ($7,1 \text{ mg}/\text{L}$) en été soit 9,3 et 28 fois l'équilibre atmosphérique ($p\text{CO}_2$ (eq.)) respectivement [26]. L'eau de surface est sursaturée en CH_4 et les ruisseaux émettent du CH_4 vers l'atmosphère.

Les taux d'émission du CH_4 varient selon la littérature de $0,4$ à $13,2 \text{ mg}/(\text{m}^2\cdot\text{j})$. Les différences entre concentration et émission de CH_4 seraient liées à la variation des apports d'eaux

souterraines et à leurs concentrations [4]. Une compilation de données (Tableau 2) montre que les concentrations et les flux diffusifs peuvent s'étendre sur six ordres de grandeur, allant de 0 à $6 \text{ mg}/\text{L}$ et de $-0,2$ à $7 \text{ mg}/(\text{m}^2\cdot\text{j})$, respectivement.

Presque toutes les concentrations sont saturantes par rapport à l'équilibre atmosphérique, avec seulement 16 sites signalant des flux moyens négatifs, et la concentration médiane globale est de deux ordres de grandeur supérieure à l'équilibre [8]. L'ébullition est susceptible d'être sous-estimée car elle nécessite un stockage (formation de bulles) et une libération qui dépend des variations de pression hydraulique et atmosphérique comme nous avons pu l'observer. Elle n'est donc pas quantifiée par les suivis conventionnels sur courte durée. Ainsi, même avec ce biais possible de sous-estimation, l'image émergente de la littérature est une sursaturation en CH_4 et des rivières sources permanentes de CH_4 dans l'atmosphère.

La plupart des études semblent donc sous-estimer les flux des ruisseaux et des rivières en raison de protocoles de suivi biaisés et du fait qu'elles ne tiennent pas compte du phénomène aléatoire d'ébullition (Tableau 2) voire, dans certains cas, négligent totalement les flux gazeux. Lorsque l'accent est centré sur différentes sources de CH_4 atmosphérique, les émissions fluviales deviennent plus importantes. Le dégazage de CH_4 des cours d'eau peut être similaire ou même dépasser les taux des lacs ou d'autres masses d'eau par unité de surface [8].

La faible solubilité de CH_4 par rapport au CO_2 induit une formation plus facile de bulles de CH_4 dont le diamètre typique va de 2 à 8 mm . L'ébullition (bouillonnement) est un mécanisme important pour le transfert du CH_4 des eaux superficielles vers l'atmosphère. En effet, 10% des bulles les plus grosses seraient responsables de plus de 65% du transport total de CH_4 [27]. Mais, en raison de la nature stochastique de leur formation, les flux d'ébullition sont difficiles à estimer avec précision. Ainsi, en retenues hydroélectriques (profondeur $<50 \text{ m}$), l'ébullition serait la voie dominante d'émission de CH_4 en raison de sa dissolution limitée lors de la montée des bulles [28].

Des mesures de flux de CH_4 par chambre flottante ont été réalisées sur des réservoirs. Ainsi, sur les retenues hydroélectriques Lokka & Porttipahta (zone boréale nord en Finlande) les mesures ont montré que la retenue Lokka libère plus de CH_4 (moyen de $5,3\text{-}119 \text{ mg}/(\text{m}^2\cdot\text{j})$) pendant les périodes 1994 et 1995 que Porttipahta (moyen de $2,5\text{-}4,8 \text{ mg}/(\text{m}^2\cdot\text{j})$), mesuré en 1995 [29]. Les mesures de la chambre flottante n'ont pas permis de détecter l'ébullition épisodique de CH_4 dans la retenue Lokka, caractérisé par des flux de CH_4 généralement plus élevés (moyen de $2,6\text{-}660 \text{ mg}/(\text{m}^2\cdot\text{j})$) obtenus avec des collecteurs de bulles de gaz plus performants que les chambres flottantes.

Tableau 2. Concentrations et émissions de CH₄ par les rivières [8]

		Moyenne ± écart-type (n)		Médiane	Étendue (n)	
Concentration	µg/L	21,6 ± 82,6	(939)	4	0 - 6176	(952)
Flux diffusif	mg/(m ² .j)	131,5 ± 408	(385)	13,8	167 - 6920	(394)
Flux émis (ébullition)	mg/(m ² .j)	31,4 ± 43,4	(26)	12	0 - 570,6	(26)
Flux Total	mg/(m ² .j)	67,7 ± 134,6	(26)	19,7	< 0,16- 647,8	(26)

Tous les réservoirs Suisse étudiés [30] sont émetteurs de CH₄ avec une moyenne de 0,20 ± 0,15 mg/(m².j), certains, comme la retenue Wohlen ayant émis à un taux plus élevé de 1,8 ± 0,9 mg/(m².j). Il ne semble pas y avoir de différence significative dans les émissions de CH₄ selon l'altitude, mais les concentrations moyennes de CH₄ dissous diminuent avec l'élévation [30], ce qui est cohérent avec la diminution de la pression atmosphérique avec l'altitude.

En utilisant un modèle mathématique pour estimer l'émission des bulles directement vers l'atmosphère, Delsontro et al. [28] ont mesuré une émission moyenne de CH₄ totale du lac Wohlen (Suisse) > 150 mg/(m².j). La diffusion dans l'interface air-eau était comprise entre ~0,1 et ~4 mg/(m².j), avec une moyenne de 1,5 ± 1,0 mg/(m².j). Des échantillonnages par chambre flottante ont été utilisés pour estimer les émissions totales de CH₄ provenant de la surface du réservoir (c'est-à-dire de la diffusion plus l'ébullition), et les résultats varient considérablement (avec une moyenne de 855 ± 824 mg/(m².j). La dissolution estimée de la bulle variait de ~13 mg/(m².j) à 11°C à ~140 mg/(m².j) à 17°C. Ainsi, les auteurs ont déterminé que le flux de bulles depuis le sédiment varie de ~40 mg/(m².j) à 11°C jusqu'à ~470 mg/(m².j) à 17°C, ce qui donne une émission de bulles à sous des pressions de ~30 à ~330 mg/(m².j) dans l'atmosphère entre 11 et 17°C [28].

L'évaluation de l'effet de six réservoirs de petite taille (<1 km²), où la sédimentation est accrue en raison du piégeage par les barrages, sur les émissions de CH₄ le long d'une section de 93 km sur la Saar (Allemagne), ainsi que sur les sections intermédiaires entre les barrages, a révélé que les réservoirs sont la principale source d'émissions de CH₄ [rivière ~3,7 mg/(m².j) vs réservoir ~315 mg/(m².j)] et que les taux d'émission atmosphérique dépassent de loin les estimations précédentes pour les réservoirs ou rivières de régions tempérées et tombent dans la gamme des émissions déclarées pour les réservoirs tropicaux. L'accumulation de sédiments est en corrélation avec la production de CH₄, et les taux de libération par ébullition, et peut donc constituer une excellente approximation pour l'estimation des émissions de CH₄ depuis les petits réservoirs [24]. Ces résultats suggèrent que la sédimentation, en formant des points de métabolismes élevés (hot spots) en rivières, contrôle les émissions de CH₄ et conduit à reconsidérer la production du CH₄ par les masses d'eau douce qui pourraient constituer jusqu'à 7% des émissions mondiales.

4. CONCLUSIONS

Ce nouveau dispositif simple et peu coûteux permet le suivi en continu des émissions gazeuses depuis le sédiment vers l'eau et autorise son analyse et la quantification des gaz produits. Ce dispositif permet d'accéder à des nouveaux critères d'évaluation de la qualité des processus épuratoires très peu étudiés jusqu'à présent, faute d'instruments de mesures adaptés.

Toutefois un biais systématique existe encore dû à la dissolution différentielle des gaz dans l'eau, ce qui entraîne

une sous-estimation de l'émission réelle d'environ 25-30% pour CH₄ et de près de 40% pour N₂O. Cependant le dispositif de collecte dynamique proposé, du fait qu'il ne modifie pas la pression du gaz par rapport à celle du lit de la rivière sous-estime moins les quantités réelles émises que les dispositifs du type des cloches benthiques, où la pression augmente en fonction de la production conduisant à des pertes par dissolution et métabolisation.

Néanmoins, des améliorations sont possibles. Le système de prélèvement par Venoject[®] trop sensible aux contaminations atmosphériques devra être remplacé par un prélèvement par sac gonflable type Tedlar[®] ou ampoule sous vide type canister avec vanne de prélèvement. La possibilité d'équiper le dispositif de capteurs de gaz spécifiques est aussi une solution envisageable pour développer de la mesure directe des flux gazeux.

Les mesures quantitatives sur une rivière réelle, soumise à des apports de matière organique par un déversoir d'orage, indiquent des émissions de l'ordre de 0,50 L/(m².j) de CH₄. Cette production est loin d'être négligeable et nous engage à reconsidérer la contribution des hydrosystèmes fluviaux dans les émissions totales de gaz à effet de serre. La représentativité de la mesure est liée à la surface interceptée par la cloche benthique et il faut à l'avenir répéter les mesures en explorant les principaux faciès hydro-morphologiques (plat, seuil, mouille) du cours d'eau.

Plus largement ces données donnent accès à une évaluation du métabolisme microbien dans un cours d'eau, notamment aux processus de dénitrification allant jusqu'au dégazage de l'azote, ainsi qu'aux facteurs de contrôle de ce métabolisme. Un suivi plus long associé à la mesure de la pression totale (eau plus atmosphère), de la matière organique, de l'oxygène dissous, de la température et du potentiel redox devraient donner accès à une modélisation dynamique du métabolisme microbien dans le sédiment d'un cours d'eau.

REMERCIEMENTS

The authors would like to thank the ANR for its financial support (EPEC ANR-10-ECOT-007), the UMR 5557 Microbial Activities in the Environment (AME) platform for its technical and material support during the laboratory validation of the Sniffer.

REFERENCES

- [1] Aufdenkampe, A.K., Mayorga, E., Raymond, P.A., Melack, J.M., Doney, S.C., Alin, S.R., Aalto, R.E., Yoo, K. (2011). Riverine coupling of biogeochemical cycles between land, oceans, and atmosphere. *Frontiers in Ecology and the Environment*, 9(1): 53-60. <https://doi.org/10.1890/100014>
- [2] Hlaváčová, E., Rulík, M., Čáp, L., Mach, V. (2006). Greenhouse gas (CO₂, CH₄, N₂O) emissions to the atmosphere from a small lowland stream in Czech

- Republic. *Archiv für Hydrobiologie*, 165(3): 339-353. <https://doi.org/10.1127/0003-9136/2006/0165-0339>
- [3] Hlaváčová, E., Rulík, M., Čáp, L. (2005). Anaerobic microbial metabolism in hyporheic sediment of a gravel bar in a small lowland stream. *River Research and Applications*, 21(9): 1003-1011. <https://doi.org/10.1002/rra.866>
- [4] Jones, J.B., Mulholland, P.J. (1998). Methane input and evasion in a hardwood forest stream: Effects of subsurface flow from shallow and deep pathways. *Limnology and Oceanography*, 43(6): 1243-1250. <https://doi.org/10.4319/lo.1998.43.6.1243>
- [5] Birgand, F., Skaggs, R.W., Chescheir, G.M., Gilliam, J.W. (2007). Nitrogen removal in streams of agricultural catchments - A literature review. *Critical Reviews in Environmental Science & Technology*, 37(5): 381-487. <https://doi.org/10.1080/10643380600966426>
- [6] Bohlke, J.K., Harvey, J.W., Voytek, M.A. (2004). Reach-scale isotope tracer experiment to quantify denitrification and related processes in a nitrate-rich stream, midcontinent United States. *Limnology and Oceanography*, 49(3): 821-838. <https://doi.org/10.4319/lo.2004.49.3.0821>
- [7] Trimmer, M., Grey, J., Heppell, C.M., Hildrew, A.G., Lansdown, K., Stahl, H., Yvon-Durocher, G. (2012). River bed carbon and nitrogen cycling: State of play and some new directions. *Science of the Total Environment*, 434: 143-158. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.10.074>
- [8] Stanley, E.H., Casson, N.J., Christel, S.T., Crawford, J.T., Loken, L.C., Oliver, S.K. (2016). The ecology of methane in streams and rivers: patterns, controls, and global significance, *Ecological Monographs*, 86(2): 146-171. <https://doi.org/10.1890/15-1027>
- [9] Alshboul, Z., Encinas-Fernandez, J., Hofmann, H., Lorke, A. (2016). Export of dissolved methane and carbon dioxide with effluents from municipal wastewater treatment plants. *Environmental Science and Technology*, 50(11): 5555-5563. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b04923>
- [10] Liu, Y.W., Tugtas, A.E., Sharma, K.R., Ni, B.J., Yuan, Z.G. (2016). Sulfide and methane production in sewer sediments: Field survey and model evaluation. *Water Research*, 89: 142-150. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.11.050>
- [11] Pandey, S.K., Kim, K.H., Kwon, E.E., Kim, Y.H. (2016). Hazardous and odorous pollutants released from sewer manholes and stormwater catch basins in urban areas. *Environmental Research*, 146: 235-244. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2015.12.033>
- [12] Singh, S.N., Kulshreshtha, K., Agnihotri, S. (2000). Seasonal dynamics of methane emission from wetlands. *Chemosphere - Global Change Science*, 2(1): 39-46. [https://doi.org/10.1016/S1465-9972\(99\)00046-X](https://doi.org/10.1016/S1465-9972(99)00046-X)
- [13] Liu, Y.W., Ni, B.J., Sharma, K.R., Yuan, Z.G. (2015). Methane emission from sewers. *Science of the Total Environment*, 524: 40-51. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.04.029>
- [14] Fey, A., Benckiser, G., Ottow, J.C.G. (1999). Emissions of nitrous oxide from a constructed wetland using a groundfilter and macrophytes in waste-water purification of a dairy farm, *Biology and Fertility of Soils*, 29: 354-359. <https://doi.org/10.1007/s003740050565>
- [15] Namour, P., Breil, P., Schmitt, L., Lafont, M., Grosprêtre, L. (2015). Dynamique des hydrosystèmes périurbains en réponse aux changements paysagers : l'exemple de l'Ouest lyonnais. In: S. Collin Bouffier, C.-I. Breil, D. Menjot (Eds.) *Aux marges de la ville : Paysages, Sociétés, Représentations*, La Martinière, Lyon (France), pp. 123-139. hal-02605205.
- [16] Delile, H., Schmitt, L., Jacob-Rousseau, N., Grosprêtre, L., Privolt, G., Preusser, F. (2016). Headwater valley response to climate and land use changes during the Little Ice Age in the Massif Central (Yzeron basin, France). *Geomorphology*, 257: 179-197. <https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2016.01.010>
- [17] Breil, P., Radojevic, B., Chocat, B. (2010). Urban development and extreme flow regime changes. In *Global Change: Facing Risks and Threats to Water Resources 6th World FRIEND Conference*, IAHS Publ., Fez (Morocco), pp. 340. hal-02594322, version 1.
- [18] Harrison, J.A., Matson, P.A., Fendorf, S.E. (2005). Effects of a diel oxygen cycle on nitrogen transformations and greenhouse gas emissions in a eutrophic subtropical stream. *Aquatic Sciences*, 67: 308-315. <https://doi.org/10.1007/s00027-005-0776-3>
- [19] Clough, T.J., Buckthought, L.E., Kelliher, F.M., Sherlock, R.R. (2007). Diurnal fluctuations of dissolved nitrous oxide (N₂O) concentrations and estimates of N₂O emissions from a spring-fed river: implications for IPCC methodology. *Global Change Biology*, 13(5): 1016-1027. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2486.2007.01337.x>
- [20] Beaulieu, J.J., Arango, C.P., Hamilton, S.K., Tank, J.L. (2008). The production and emission of nitrous oxide from headwater streams in the Midwestern United States. *Global Change Biology*, 14(4): 878-894. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2486.2007.01485.x>
- [21] Beaulieu, J.J., Shuster, W.D., Rebholz, J.A. (2010). Nitrous oxide emissions from a large, impounded river: The Ohio river. *Environmental Science and Technology*, 44(19): 7527-7533. <https://doi.org/10.1021/es1016735>
- [22] Hinshaw, S.E., Dahlgren, R.A. (2013). Dissolved nitrous oxide concentrations and fluxes from the Eutrophic San Joaquin River, California. *Environmental Science and Technology*, 47(3): 1313-1322. <https://doi.org/10.1021/es301373h>
- [23] Wilcock, R.J., Sorrell, B.K. (2008). Emissions of greenhouse gases CH₄ and N₂O from low-gradient streams in agriculturally developed catchments. *Environmental Science, Water, Air, and Soil Pollution*, 188: 155-170. <https://doi.org/10.1007/S11270-007-9532-8>
- [24] Maeck, A., DelSontro, T., McGinnis, D.F., Fischer, H., Flury, S., Schmidt, M., Fietzek, P., Lorke, A. (2013). Sediment trapping by dams creates methane emission hot spots. *Environmental Science and Technology*, 47(15): 8130-8137. <https://doi.org/10.1021/es4003907>
- [25] Lefebvre, S., Marmonier, P., Pinay, G. (2004). Stream regulation and nitrogen dynamics in sediment interstices: Comparison of natural and straightened sectors of a third-order stream. *River Research and Applications*, 20(5): 499-512. <https://doi.org/10.1002/rra.765>
- [26] Jones, J.B., Mulholland, P.J. (1998). Influence of drainage basin topography and elevation on carbon dioxide and methane supersaturation of stream water. *Biogeochemistry*, 40: 57-72. <https://doi.org/10.1023/A:1005914121280>
- [27] DelSontro, T., McGinnis, D.F., Wehrli, B., Ostrovsky, I.

- (2015). Size does matter: Importance of large bubbles and small-scale hot spots for methane transport. *Environmental Science and Technology*, 49(3): 1268-1276. <https://doi.org/10.1021/es5054286>
- [28] Delsontro, T., McGinnis, D.F., Sobek, S., Ostrovsky, I., Wehrli, B. (2010). Extreme methane emissions from a swiss hydropower reservoir: Contribution from bubbling sediments. *Environmental Science and Technology*, 44(7): 2419-2425. <https://doi.org/10.1021/es9031369>
- [29] Huttunen, J.T., Vaisanen, T.S., Hellsten, S.K., Heikkinen, M., Nykanen, H., Jungner, H., Niskanen, A., Virtanen, M.O., Lindqvist, O.V., Nenonen, O.S., Martikainen, P.J. (2002). Fluxes of CH₄, CO₂, and N₂O in hydroelectric reservoirs Lokka and Porttipahta in the northern boreal zone in Finland. *Global Biogeochemical Cycles*, 16(1): 1-17. <https://doi.org/10.1029/2000GB001316>
- [30] Diem, T., Koch, S., Schwarzenbach, S., Wehrli, B., Schubert, C.J. (2012). Greenhouse gas emissions (CO₂, CH₄, and N₂O) from several perialpine and alpine hydropower reservoirs by diffusion and loss in turbines. *Aquatic Sciences*, 74: 619-635. <https://doi.org/10.1007/s00027-012-0256-5>