



HAL
open science

Mécanismes hydrologiques et hydrochimiques impliqués dans les variations saisonnières des teneurs en nitrate dans les bassins versants agricoles. Approche expérimentale et modélisation

Charlotte Martin

► **To cite this version:**

Charlotte Martin. Mécanismes hydrologiques et hydrochimiques impliqués dans les variations saisonnières des teneurs en nitrate dans les bassins versants agricoles. Approche expérimentale et modélisation. Hydrologie. Université Rennes 1, 2003. Français. NNT: . tel-00003939v2

HAL Id: tel-00003939

<https://theses.hal.science/tel-00003939v2>

Submitted on 10 Dec 2003

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.

N°d'ordre : 2902

THESE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITE DE RENNES 1

pour obtenir

le grade de : ***DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE RENNES 1***

MENTION : Sciences de la Terre

ECOLE DOCTORALE : Sciences de la Matière

PAR

Charlotte MARTIN

**MÉCANISMES HYDROLOGIQUES ET HYDROCHIMIQUES IMPLIQUÉS
DANS LES VARIATIONS SAISONNIÈRES DES TENEURS EN NITRATE
DANS LES BASSINS VERSANTS AGRICOLES.**

Approche expérimentale et modélisation

Soutenue le 29 octobre 2003 devant la commission d'Examen composée de :

Jean-Paul GAUDET	Rapporteur
Marc VOLTZ	Rapporteur
Hélène PAUWELS	Examinatrice
Ghislain de MARSILY	Président du jury
Chantal GASCUEL-ODOUX	Co-directrice de thèse
Luc AQUILINA	Co-directeur de thèse

Avant-propos

Ce mémoire de thèse est le résultat d'un travail de trois années mené en collaboration entre deux unités de recherche de l'Institut Fédératif de Recherche CAREN (Centre Armoricaïn de Recherche en ENvironnement) : l'UMR INRA-ENSA Sol Agronomie et Spatialisation de Rennes et l'UMR CNRS-Université de Rennes 1 de Géosciences. Ce travail a été dirigé par Chantal GASCUEL-ODOUX (directrice de recherche dans l'UMR SAS) et Luc AQUILINA (professeur de l'Université de Rennes 1) et encadré par Laurent RUIZ (ingénieur de recherche dans l'UMR SAS) et Jérôme MOLENAT (chargé de recherche dans l'UMR SAS).

Cette thèse a été financée par une bourse d'allocataire de recherche du Ministère de l'Éducation, de la Recherche et de la Technologie. Elle a été financée par le Programme National de Recherche en Hydrologie (PNRH) puis par l'ACI "Eau et Environnement" du Ministère de la Recherche.

Ce travail a été suivi par un comité de pilotage composé de Patrick DURAND (UMR INRA-ENSA SAS, Rennes), Gérard GRUAU (UMR Géosciences CNRS-Université de Rennes 1), Olivier BOUR (UMR Géosciences CNRS-Université de Rennes 1) et Corinne TARITS (Université de Bretagne Occidentale, Département des Sciences de la Terre).

Remerciements

Ce travail de thèse n'aurait vu le jour sans la collaboration de nombreuses personnes qu'il m'est agréable de remercier. D'avance vous pardonneriez les multiples répétitions, mais comment mieux exprimer sa reconnaissance qu'en utilisant le mot "merci" ?

Je tiens dans un premier temps à remercier Philippe Mérot pour m'avoir accueillie dans l'Unité Mixte de Recherche INRA-ENSAR Sol Agronomie Spatialisation de Rennes-Quimper, et avoir veillé au bon déroulement de ces trois années en me donnant accès à de bonnes conditions de travail. Chantal Gascuel et Luc Aquilina ont été les directeurs de ce travail et je les remercie pour leur grande disponibilité, leurs conseils pertinents, leurs attentions de tous moments et leur grande gentillesse. Laurent Ruiz et Jérôme Molénat se sont joints à Chantal et Luc pour encadrer ce travail et je leur adresse de sincères remerciements pour leur implication directe et quasi quotidienne dans ce travail et leur aide très précieuse. De Quimper à Bangalore, merci Laurent pour les échanges fructueux... Du terrain aux modèles, merci Jérôme pour les nombreux conseils...

Je tiens également à remercier Jean-Paul Gaudet (LTHE Grenoble) et Marc Voltz (INRA Montpellier) qui ont accepté de rapporter ce travail, et en ont amélioré la qualité par leurs suggestions pertinentes. Je remercie également Hélène Pauwels (BRGM Orléans) pour s'être impliquée dans ce travail et Ghislain de Marsily (Université ParisVI) pour avoir présidé le jury de façon constructive, rendant vivante la soutenance de cette thèse.

Cette aventure de thèse ne m'est pas propre, du terrain au labo, que serais-je devenue sans la précieuse connaissance et aide technique de toutes celles et ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail ? Je pense particulièrement à Mickaël Faucheux, et aux moments passés sur le terrain. Je pense également à Laurence Carteaux, Maryvonne Leroy, Michèle Guillou, Odile Hénin, Martine Bouhnik-Le Coz, Yannick Fauvel et Patrice Petit-Jean pour toutes ces analyses ! Un grand grand merci également à toutes celles et ceux qui ont participé directement ou indirectement à ce travail : François Garnier, Yannick Hamon, Nicolas Gilliet, Yves Quéré, Bernard Mahric, Pierre Perrin, François Rouault, Yannick Bénard. Mes remerciements vont également à Monsieur et Madame Nicotte (pour les bonnes crêpes-dentelle) et à Pierre et

Patricia Gourmelon, pour leur gentillesse et leur accueil chaleureux ! J'ai en mémoire quelques moments passés à Ker-Charlotte autour d'un petit verre bien mérité...

Un grand merci à Janine, Michèle, Véronique et Nathalie pour m'avoir initié (de loin) aux tracasseries administratives, à Monique pour l'efficacité de son travail de documentaliste (et sa bonne humeur perpétuelle...), et à Salim parce qu'avec les ordinateurs "normalement ça doit marcher" ! Merci également à Joseph, l'homme à la main verte roi des photocopies. Merci aussi à Olivier Troccaz et Alain-Hervé Le Gall pour la logistique...

Solidarité, solidarité, merci à tous les compagnons de ces trois années, pour le soutien, pour les parties de rire, pour les ti-punchs, Valérie-la valoche, Mat la menace, gentille Guénola pour les blagues du vendredi, Starsky (Mischka) et Huch, Cédric, Samuel, Marc, Claudine, Wahyu, Nasser, Emmanuelle, Zakkaria, Véronique et Virginie, et de l'autre côté de la ville, Stéphane, Katia, Virginie, et tous ceux que j'oublie (oup's)...

Merci à toi, ma mère, ma petite mère, pour m'avoir donné l'envie d'être heureuse et pour m'avoir toujours soutenu dans mes choix. Denis, même si tu ne peux lire ces mots, merci à toi pour m'avoir donné envie de m'intéresser au sort de ce monde, et plus encore pour avoir été durant ces 13 années, un merveilleux modèle d'humanité. Merci à vous Maëlis, Frédérine et Antoine parce *"qu'un homme qu'a pas de frère, à quoi ça sert ?"*... Merci à tous, Françoise, Cécile, Henri, Jean, Karine et Nadine... pour le soutien moral si précieux le jour de la soutenance... et à tous ceux qui n'ont pu se rendre à Rennes, mais qui ont pensé fort à moi... Merci aussi à Christelle l'oursette et à son troupeau d'ours pour avoir toujours cru en ma vocation de marchande de cailloux (ça y est c'est bon : j'arrête les études!)... Mon premier avait des cheveux longs et portait un ciré jaune, mon second m'a appris à distinguer le blé de l'orge, mon troisième a supporté durant ces trois années mes doutes et mes caprices... Merci à mon tout pour m'avoir fredonné, sous une pluie d'étoiles, la chanson du bonheur...

Je voudrais dédier ce travail à Denis KELLER, mon second père...

Résumé

Différents types de cycles saisonniers de teneurs en nitrate dans les eaux superficielles des bassins versants sur socle sont observés. Dans la majorité des cas, les concentrations sont élevées en automne - hiver et diminuent progressivement pour atteindre leurs valeurs minimales en période estivale. Dans d'autres cas, les variations de concentration peuvent être inversées, c'est à dire minimales pendant les périodes de fort drainage et maximales pendant les périodes d'étiage estival.

Ce travail a permis d'identifier les processus hydrologiques et hydrochimiques impliqués dans les variations saisonnières des teneurs en nitrate dans les bassins versants sur socle. Il s'est basé sur l'étude du fonctionnement hydrologique et hydrochimique des bassins versants de Kerrien et Kerbernez (Finistère, France), présentant deux types de cycles différents. Une étude expérimentale de terrain, couplée à une approche de modélisation des transferts d'eau et de nitrate a été développée, afin d'identifier les caractéristiques physiques et chimiques des compartiments hydrologiques contribuant à l'alimentation des rivières. Les résultats montrent que pour le bassin versant de Kerbernez, les faibles amplitudes de variations des débits et des teneurs en nitrate sont dues à la contribution majeure d'un réservoir de volume important, le cycle de concentration étant attribué aux processus de mélange à l'intérieur de ce compartiment. Pour le bassin versant de Kerrien, le mélange entre deux compartiments marqués par une dynamique plus rapide, ainsi que des processus de dénitrification dans la zone humide de fond de versant expliquent l'amplitude plus importante des débits et variations de teneurs en nitrate dans la rivière.

L'approche de modélisation a montré que les écoulements d'eau dans les bassins versants étaient contraints par la distribution spatiale des paramètres hydrodynamiques plus que par la géométrie des réservoirs. La distribution spatiale des teneurs en nitrate dans les bassins versants, elle-même issue de l'histoire des apports agricoles dans le bassin, ainsi que les processus de dénitrification conditionnent le type de cycle saisonnier observé dans les rivières des bassins versants sur socle. Pour les deux bassins versants, la réponse de la nappe à une modification des conditions de recharge est marquée par des temps de mise à l'équilibre importants.

Abstract

Nitrate concentrations in streamwater of agricultural catchments on low permeable bedrock exhibit different seasonal patterns. Seasonal variations are usually characterised by higher nitrate concentrations in winter than in summer. However, intermediate or inverse cycles with higher nitrate concentrations in summer are sometimes observed.

This work aims to identify hydrological and hydrochemical processes involved in seasonal variations of stream nitrate concentrations in agricultural catchments. Study is based on the characterisation of hydrological and hydrochemical behaviour of two small catchments contrasted by their seasonal cycle (Kerbernez and Kerrien catchments, Brittany, France). A field study and a modelling approach were carried out to investigate physical and chemical properties of end-members contributing to stream discharge.

For Kerrien catchment, the contribution of high subsurface flow with high nitrate concentrations during high water periods and active denitrification during low water periods explained the higher streamwater nitrate concentrations in winter than in summer. For Kerbernez catchment, the high contribution of groundwater with high nitrate concentrations smoothed or inverted this trend.

Model results show that water fluxes in catchments are sensitive to spatial patterns of hydraulic conductivity more than geometry of the weathered aquifer. Moreover, seasonal cycles of nitrate concentrations in the stream are partly controlled by spatial distribution of nitrate in groundwater and to denitrification. Groundwater response time to variations of nitrate concentration in the recharge water is quicker for Kerrien catchment, but remains quite long for the two catchments.

Liste des sigles et paramètres

SAU : Surface Agricole Utile

RGA : Ray-Grass Anglais

NPK : pourcentage respectifs d'azote - phosphate - potassium contenus dans les engrais minéraux

COMIFER : COMité Français d'études et de développement de la FERtilisation raisonnée

REE : Rare Earth Elements

HREE : Heavy Rare Earth Elements

LREE : Light Rare Earth Elements

NASC : North American Shale Composite

RMP : Résonance Magnétique Protonique (MRS : Magnetic Resonance Sounding)

CFC : Chloro-Fluoro-Carbones

CC : Classical Cycle, NCC : Non Classical Cycle

SD : Standard Deviation

HWP : High Water Period, LWP : Low Water Period

P : Précipitations (mm)

ET(P,R) : Evapotranspiration (Potentielle ou Réelle) (mm)

Q : Ecoulement de surface ($L.s^{-1}$)

Qs : Débit spécifique ($mm.j^{-1}$)

h : Potentiel de l'eau dans le sol (kPa)

D : Déficit en eau du sol (mm)

I : Infiltration de l'eau dans le sol (mm)

K_{sat} : Conductivité hydraulique à saturation ($mm.h^{-1}$)

K : Conductivité hydraulique ($m.s^{-1}$)

T : Transmissivité ($m.s^{-2}$)

S : Coefficient d'emmagasinement (sans unité)

W : Teneur en eau du sol (%)

ω_c (ou η_e) : Porosité efficace (%)

ω_d : Porosité de drainage (%)

ω_t : Porosité totale (%)

α : coefficient de vidange (j^{-1})

ϕ_{pluie} : apport d'éléments chimiques par la pluie (mol.m^{-2})

ϕ_{agric} : apport d'éléments chimiques par l'agriculture (mol.m^{-2})

ϕ_{export} : exportations d'éléments chimiques (mol.m^{-2})

Table des matières

Avant-propos	iii
Remerciements	v
Résumé	vii
Abstract	ix
Liste des sigles et paramètres	xi
Introduction	13
1 Signatures chimiques des bassins versants, processus hydrologiques et hydrochimiques	19
1.1 Le cycle de l'azote	21
1.1.1 A l'échelle de la parcelle	21
1.1.2 A l'échelle du versant	23
1.2 Signatures chimiques des bassins versants	24
1.2.1 Définitions	24
1.2.2 Dynamique pluri-annuelle	25
1.2.3 Variations saisonnières	26
1.3 Facteurs de contrôle des variations saisonnières	31
1.3.1 Processus de type "Supply limited"	31
1.3.2 Processus de type "Transport-controlled"	31
1.3.3 Apports des études hydrologiques et hydrochimiques dans les bassins versants à la compréhension des processus	33
1.4 Les bassins versants armoricains	35
1.4.1 Caractéristiques géologiques des bassins versants armoricains	35
1.4.2 Circulation d'eau dans les bassins versants armoricains	36

1.4.3	Processus de dénitrification	37
1.4.4	Variations des teneurs en nitrate	38
1.4.5	Variabilité climatique	41
1.4.6	Processus impliqués dans les variations de teneurs en nitrate dans les bassins versants armoricains	43
1.5	Modélisation des flux d'eau et de nitrate dans les bassins versants	45
1.5.1	Approche globale	46
1.5.2	Approche spatialisée	46
1.5.3	Discussion sur les types d'approches de modélisation	47
1.6	Conclusion du chapitre	48
2	Description du site, matériels et méthodes	51
2.1	Introduction	53
2.2	Description du site de Kerbernez	53
2.2.1	Contexte climatique	53
2.2.2	Géologie	57
2.2.3	Couverture pédologique	57
2.3	Caractéristiques des bassins versants de Kerbernez et Kerrien	59
2.3.1	Topographie	61
2.3.2	Estimation de la recharge à la nappe	62
2.3.3	Occupation du sol	65
2.3.4	Bilans agronomiques	65
2.3.5	Concentration en nitrate de l'eau de recharge de la nappe	69
2.4	Caractérisation physique et géophysique du sol et du sous-sol	70
2.4.1	Mesures de résistivité électrique	70
2.4.2	Méthode RMP	71
2.5	Suivi hydrologique	74
2.5.1	Débits	74
2.5.2	Dynamique de la nappe	74
2.5.3	Mesure des paramètres hydrodynamiques	78
2.6	Suivi de la qualité des eaux	80
2.6.1	Eléments chimiques analysés	80
2.6.2	Echantillonnage	80
2.6.3	Analyses	82
2.7	Conclusion du chapitre	83

3	Fonctionnement hydrologique et hydrochimique des bassins versants de Kerbernez et Kerrien	87
3.1	Introduction	89
3.2	Fonctionnement hydrologique des bassins versants	89
3.2.1	Bilans hydrologiques	89
3.2.2	Ecoulements de surface	92
3.2.3	Dynamique de la nappe	96
3.2.4	Etude des relations nappe / débit	101
3.3	Etude hydrochimique des bassins versants de Kerbernez et Kerrien	105
3.3.1	Variabilité spatio-temporelle des teneurs en nitrate et processus hydrologiques impliqués	105
3.3.2	Compartimentation géochimique des bassins versants	136
3.4	Bilans chimiques	143
3.5	Conclusion du chapitre	169
4	Modélisation des processus hydrologiques et hydrochimiques impliqués dans le transfert des nitrates dans les bassins versants agricoles	171
4.1	Introduction	173
4.2	Approche de modélisation globale	173
4.2.1	Résumé de l'article	173
4.2.2	Validation du modèle global pour les années A et B	182
4.2.3	Application du modèle à l'ion chlorure	182
4.2.4	Comparaison terrain / modèle	185
4.2.5	Conclusion : avantages et limites de l'approche globale	187
4.3	Approche de modélisation spatialisée	188
4.3.1	Résumé de l'article	188
4.4	Conclusion du chapitre	214
	Annexe 1 : Effect on nitrate concentration in stream water of agricultural practices in small catchments in Brittany : I. Annual nitrogen budgets	237
	Annexe 2 : Profils de résistivité électrique	249
	Annexe 3 : Données chimiques (paramètres physico-chimiques et composition chimique) des eaux superficielles, souterraines et de précipitations	255

Table des figures

1.1	Cycle de l'azote dans le sol. D'après Recous et al. (1997)	22
1.2	Les chemins d'écoulement de l'eau et de transport d'azote dans un versant. D'après Whelan and Kirkby (1995)	23
1.3	Exemple de cycle classique : concentrations en nitrate dans la rivière Burren (Irlande), années 1985 et 1986. D'après Neill (1989).	27
1.4	Exemple de cycle inversé : concentrations en nitrate dans la rivière du bassin versant de Logan (Ecosse), années 1993 et 1994. D'après Hooda et al. (1997).	28
1.5	Schéma conceptuel de l'hypothèse de chasse (<i>flush hypothesis</i>) des nitrates lors de la remontée de la nappe. D'après Creed and Band (1998)	32
1.6	Processus de contrôle des variations saisonnières des concentrations en nitrate dans les eaux superficielles des bassins versants.	33
1.7	Représentation schématique des bassins versants armoricains	36
1.8	Chemins de l'eau et transformations d'azote associées dans un bassin versant sur socle.	38
1.9	Evolution des teneurs en nitrate des 30 dernières années sur la retenue de Ro- phemel prélevée sur la Rance, Côtes d'Armor, France.	41
1.10	Teneurs en nitrate dans les eaux superficielles du bassin versant du Coët-Dan pour trois années hydrologiques contrastées.	42
1.11	Schéma conceptuel des écoulements d'eau explicatif des variations saisonnières des teneurs en nitrate dans les eaux superficielles du bassin versant du Coët- Dan, Morbihan, France. D'après Molénat et al. (2002)	44
1.12	Relation entre temps de transfert et position dans le versant. D'après Molénat and Gascuel-Oudou (2002)	45
2.1	Situation géographique du site de Kerbernez	53
2.2	Photographie aérienne du site de Kerbernez	54

2.3	Cumuls annuels de précipitation (P) et d'évapotranspiration potentielle (ETP). La moyenne des précipitations calculée sur une période de 11 ans est représentée par une ligne en pointillés	55
2.4	Moyennes mensuelles et écart-types des précipitations (P), de l'évapotranspira- tion potentielle (ETP) et des températures de l'air sur la période 1991-2002 . . .	56
2.5	Fréquence des événements pluviométriques pour les années hydrologiques A (2000-2001) et B (2001-2002)	57
2.6	Extrait de la carte géologique de Quimper (Feuille 1/50000) incluant la zone d'étude. D'après Béhenec et al. (1999)	58
2.7	Carte des profondeurs de sols des bassins versants du site de Kerbernez	60
2.8	Carte topographique du bassin versant du Puits et des trois sous-bassins ver- sants de Kerbernez, Kerrien et Gerveur	62
2.9	Evolution de l'assolement sur les bassins versants de Kerbernez et Kerrien pour les années 1992 à 2001	64
2.10	Localisation des mesures géophysiques (profils de résistivité électrique et son- dage RMP), des piézomètres et essais de pompage	71
2.11	Profils de résistivité obtenus par imagerie électrique : lignes L1-L2 pour le bas- sin versant de Kerrien et L3-L4 pour le bassin versant de Kerbernez. D'après Montoroi et al. (2001)	72
2.12	Distribution verticale de la teneur en eau et de la conductivité hydraulique estimée sur le profil d'orientation globale Nord-Sud. D'après Legchenko et al. (2003)	73
2.13	Interprétation géologique obtenue par confrontation des résultats des profils de résistivité électrique et des mesures RMP sur le profil d'orientation Nord-Sud. D'après Legchenko et al. (2003)	74
2.14	Dispositif expérimental de suivi hydrologique et hydrochimique des bassins de Kerbernez et Kerrien	76
2.15	Mesure de choc hydraulique sur les piézomètres B4 et B5B	78
2.16	Comparaison avant et après pompage des teneurs en mg.L^{-1} des éléments chlo- rure, nitrate et sulfate, carbone inorganique (IC) et organique (COT), somme des REE (Terres Rares) et somme des cations.	82
2.17	Comparaison des teneurs en Cl^- et NO_3^- analysées par dosage colorimétrique, volumétrique et par chromatographie ionique	84
2.18	Pourcentage d'erreur sur l'analyse des chlorures selon les trois méthodes utilisées.	85

3.1	Solde des bilans hydrologiques en fonction de la pluviosité annuelle des bassins versants de Kerbernez, Kerrien, Gerveur et Le Puits, pour les années 1997 à 2002	90
3.2	Comparaison des débits mesurés par traçage au sel et lecture à l'échelle des déversoirs jaugés	93
3.3	Débits spécifiques (mm.j^{-1}) mesurés aux exutoires des bassins versants de Kerbernez, Kerrien, Gerveur et Le Puits	94
3.4	Fluctuations piézométriques à l'amont des bassins versants de Kerbernez et Kerrien.	96
3.5	Fluctuations piézométriques à mi-versant des bassins versants de Kerbernez et Kerrien.	97
3.6	Fluctuations piézométriques à l'aval des bassins versants de Kerbernez et Kerrien.	98
3.7	Dynamique événementielle de la nappe à l'amont, mi-versant et à l'aval des bassins versants de Kerbernez et Kerrien	100
3.8	Surfaces piézométriques hautes eaux et basses eaux le long du transect B : bassin versant de Kerbernez	101
3.9	Surfaces piézométriques hautes eaux et basses eaux le long du transect F : bassin versant de Kerrien	102
3.10	Relation entre débit et gradient piézométrique à l'amont et à l'aval du bassin versant de Kerrien	102
3.11	Relation entre débit et gradient piézométrique à l'amont et à l'aval du bassin versant de Kerbernez	103
3.12	Field site location and experimental design of Kerrien (CC) and Kerbernez (NCC) catchments	125
3.13	Bi-monthly streamwater nitrate concentrations compared to annual mean nitrogen excess in the CC and NCC catchments (adapted from Ruiz <i>et al.</i> 2002a)	126
3.14	Hydrological context during the study period : (a) Precipitation and potential evapotranspiration, (b) CC and NCC stream discharges, (c) CC and NCC water table levels in the downslope (A1b and F1B wells) and upslope domains (B5B and F5B wells)	127
3.15	Piezometric maps and hydraulic gradients of the downslope and upslope domains at two dates : 21 Nov. 2001, during low water period (a) and 20 Mar. 2002 during high water period (b) in the CC and NCC catchments	128
3.16	Nitrate and chloride concentrations during the whole period in the different domains of the CC catchment (a) and NCC catchment (b)	129

3.17	Mean monthly (\pm standard deviation) nitrate concentrations related to stream discharges for CC (a) and NCC (b) catchments	130
3.18	Nitrate concentrations along the stream of the CC catchment at two dates : i) during Low Water Period (05 Dec. 2001), ii) during High Water period (14 Feb. 2002)	131
3.19	Bromide and chloride concentrations for three sampling dates in the CC and NCC catchments	132
3.20	Mean nitrate and chloride concentrations (calculated on the whole studied period) related to depth below ground surface, in the shallow groundwater of the upslope domain (B5A, B5B and additional wells) in the NCC catchment	133
3.21	Conceptualising scheme of hydrological and hydrochemical behaviour of CC and NCC catchments (adapted and completed from Molénat <i>et al.</i> , 2002)	134
3.22	Spectres de REE dans les eaux souterraines des bassins versants de Kerbernez et Kerrien : domaines amont et aval	138
3.23	Somme des LREE et HREE dans les différents domaines du bassin versant de Kerrien	139
3.24	Somme des REE totales (A), LREE (B) et HREE (C) dans les eaux souterraines du bassin versant de Kerbernez, en fonction de la profondeur	140
3.25	Rapport isotopique du Strontium en fonction de la concentration en Strontium pour les bassins versants de Kerbernez et Kerrien	142
3.26	Variations saisonnières des concentrations en Cl et Na dans l'eau de pluie	166
3.27	Concentrations en cations majeurs et chlorure dans les eaux de pluie, rivière et nappe des bassins versants de Kerbernez et Kerrien, pour les années 2000-2001 et 2001-2002	167
3.28	Quantité d'éléments apportés par la pluie, par l'agriculture et exportés aux exutoires des bassins versants de Kerrien et Kerbernez calculés pour une recharge annuelle moyenne sur cinq ans	168
4.1	Validation du modèle global par simulation des débits spécifiques des années A et B pour les bassins versants de Kerbernez et Kerrien	183
4.2	Validation du modèle global par simulation des teneurs en nitrate des années A et B pour les bassins versants de Kerbernez et Kerrien	184
4.3	Teneurs en chlorure simulées par le modèle global et observées dans les rivières des bassins versants de Kerrien et Kerbernez	186

4.4	Comparaion des concentrations moyennes en nitrate et chlorure dans les différents domaines identifiés dans le bassin versant de Kerbernez et des concentrations initiales ajustées par le modèle global	187
4.5	Comparaion des concentrations moyennes en nitrate et chlorure dans les différents domaines identifiés dans le bassin versant de Kerrien et des concentrations initiales ajustées par le modèle global	188
4.6	Study site location, wells positions and surface slopes along the hillslopes of Kerbernez and Kerrien catchments	192
4.7	Geological configuration deduced from geophysical measurements in the Kerbernez and Kerrien catchments. From Legchenko et al. (2003).	193
4.8	Water table depths below the soil surface during the simulated period in piezometers representative of upslope, midslope and downslope domains of Kerrien and Kerbernez catchments	195
4.9	Flow domains and groundwater nitrate concentration distribution in Kerbernez (KBZ) and Kerrien (KER) catchments	198
4.10	Water table elevations (m above sea level) with from G1 (WGA uniform thickness) and G2 (WGA contrasted thickness) flow domains for Kerbernez and Kerrien catchments	200
4.11	Observed and simulated water table elevations (m above sea level) with G1, K1 and K2 flow domains for the Kerbernez and Kerrien catchments	202
4.12	Water table elevations (m above sea level) observed and simulated with K1 flow domain in piezometers representative of the upslope (UD), midslope (MSD) and downslope (DD) domains of the Kerbernez and Kerrien catchments	203
4.13	Observed and simulated stream discharges of the Kerbernez and Kerrien catchments	204
4.14	Comparison between observed and simulated streamwater nitrate concentrations with different groundwater nitrate concentration distribution in the two catchments	206
4.15	Observed and simulated nitrate fluxes (mg.d^{-1}) in catchment outelts	207
4.16	Evolution of nitrate concentrations in groundwater of Kerrien and Kerbernez catchments with a 80 mg.L^{-1} nitrate concentration in annual recharge, function of time (A) and depth (B)	210
4.17	Evolution of groundwater nitrate concentrations following a decrease of recharge concentrations	211

4.18 Couplage des approches d'études du fonctionnement hydrologique et hydrochimique 218

Liste des tableaux

1.1	<i>Exemple de bassins versants présentant des cycles classiques (fortes teneurs pendant les périodes de fort drainage) ou inversés (fortes teneurs pendant les périodes de faible drainage) des teneurs en nitrate dans les rivières.</i>	30
1.2	<i>Exemple de bassins versants armoricains présentant des cycles classiques (fortes teneurs pendant les périodes de fort drainage) ou inversés (fortes teneurs pendant les périodes de faible drainage) des teneurs en nitrate dans les rivières. . .</i>	40
2.1	<i>Répartition des classes d'épaisseur de sols dans les bassins de Kerbernez et Kerrien</i>	59
2.2	<i>Caractéristiques physiographiques des bassins versants de Kerbernez et Kerrien.</i>	61
2.3	<i>Estimation de la quantité d'eau de recharge de la nappe (mm) par application d'un modèle de Burns (1974), pour la période 1993 à 2002, pour les bassins versants de Kerbernez et Kerrien</i>	63
2.4	<i>Synthèse des apports agricoles sur le bassin versant de Kerbernez de 1993 à 2001</i>	66
2.5	<i>Synthèse des apports agricoles sur le bassin versant de Kerrien de 1993 à 2001</i>	67
2.6	<i>Excédents azotés calculés d'après la méthode des bilans corrigés ($\text{kgN}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{an}^{-1}$) pour les bassins versants de Kerbernez et Kerrien, pour la période 1993 à 2002. Les cultures annuelles et effets des retournements de prairies sont également mentionnés.</i>	68
2.7	<i>Estimation de la concentration en nitrate ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) de l'eau de recharge de la nappe.</i>	70
2.8	<i>Coordonnées géographiques, altitude par rapport au niveau de la mer, profondeur par rapport à la surface du sol et hauteur crépinée des piézomètres implantés sur les bassins versants de Kerbernez et Kerrien.</i>	77

2.9	<i>Résultat des mesures des paramètres hydrodynamiques sur les bassins versants de Kerrien et Kerbernez par chocs hydrauliques, essais de pompage (Vouillamoz, 2003) et méthode RMP (Legchenko et al., 2003). Les conductivités hydrauliques (K) sont exprimées en $m.s^{-1}$, les transmissivités (T) en $m^2.s^{-1}$, la porosité cinématique (ω_c) en %, les coefficients d'emmagasinement sont sans unités.</i>	79
2.10	<i>Suivi hydrochimique des eaux des bassins de Kerbernez et Kerrien : éléments analysés et méthode analytique.</i>	81
2.11	<i>Limites de détection (LD), de quantification (LQ) et incertitudes des méthodes analytiques utilisées dans le cadre du suivi hydrochimique des eaux des bassins versants de Kerbernez et Kerrien.</i>	83
3.1	<i>Lames d'eau (mm) précipitée (P), évapotranspirée (ETP) et écoulée à l'exutoire des bassins versants de Kerbernez, Kerrien, Gerveur et Le Puits pour les années A (2000-2001) et B (2001-2002). Pour coïncider avec la reprise des écoulements, le calcul se fait de novembre à novembre, conduisant à de légères différences avec les valeurs annoncées dans les paragraphes 2.2.1 et 4.1.</i>	91
3.2	<i>Soldes des bilans hydrologiques (P-ETP-Q) exprimés en mm, pour les bassins versants de Kerbernez, Kerrien, Gerveur et Le Puits, pour les années 1997 à 2002.</i>	92
3.3	<i>Estimation des porosités de drainage par analyse de la réaction de la nappe à un cumul d'événements pluvieux. dH = différence de charge piézométrique entre le début et la fin de l'événement, KBZ = bassin versant de Kerbernez, KER = bassin versant de Kerrien.</i>	99
3.4	<i>Minimum, maximum, mean and standard deviation (SD) of nitrate and chloride concentrations in rainwater, groundwater and streamwater of the CC catchment. Low Water Period (LWP) stretch out from 1st Aug. 2001 to 05 Dec. 2001 and from 07 Aug. 2002 to 31st Oct. 2002 and High Water Period (HWP) from 18 Dec. 2001 to 24 Jul. 2002. Wells are specified in brackets, and underlined for those used in figure 5. Analysis of variance (ANOVA) was performed on nitrate and chloride concentrations to reveal statistical differences of mean values during LWP and HWP (*Significant at $P = 0.05$).</i>	123

3.5	<i>Minimum, maximum, mean and standard deviation (SD) of nitrate and chloride concentrations in groundwater and streamwater of the NCC catchment. Low Water Period (LWP) stretch out from 1st Aug. 2001 to 05 Dec. 2001 and from 07 Aug. 2002 to 31st Oct. 2002 and High Water Period (HWP) from 18 Dec. 2001 to 24 Jul. 2002. Wells are specified in brackets, and underlined for those used in figure 5. Analysis of variance (ANOVA) was performed on nitrate and chloride concentrations to reveal statistical differences of mean values during LWP and HWP (*Significant at $P = 0.05$).</i>	124
3.6	<i>Lames d'eau (mm) précipitée (P), évapotranspirée (ETP) et écoulée à l'exutoire des bassins versants de Kerbernez, Kerrien pour les années 2000-2001 et 2001-2002. Les lames d'eau moyennes sont calculées sur une période de cinq ans (1997 à 2002), de novembre à novembre.</i>	158
3.7	<i>Synthèse des apports agricoles sur les bassins versants de Kerbernez et Kerrien de 1993 à 2001</i>	159
3.8	<i>Synthèse des concentrations des éléments contenus dans les produits apportés par l'agriculture. Les données soulignées sont celles utilisées dans le calcul des bilans d'éléments.</i>	160
3.9	<i>Moyenne pondérée annuelle \pm écartype des concentrations en éléments (mmol.L^{-1}) mesurées dans les eaux de pluie (C_{pluie}) et aux exutoires des bassins versants de Kerrien (C_{KER}) et Kerbernez (C_{KBZ}) pour les années hydrologiques 2000-2001 et 2001-2002.</i>	161
3.10	<i>Eléments apportés (mol.m^{-2}) par la pluie (Φ_{pluie}), par l'agriculture (Φ_{agric}) et exportés (Φ_{export}) aux exutoires des bassins versants de Kerrien et Kerbernez pour les années hydrologiques 2000-2001 et 2001-2002.</i>	162
3.11	<i>Bilans d'éléments chimiques (mol.m^{-2}) : bilans simples ($\Phi_{\text{export}} - \Phi_{\text{pluie}}$), corrigés des apports agricoles ($\Phi_{\text{export}} - \Phi_{\text{pluie}} - \Phi_{\text{agric}}$) et corrigés de la lame drainée annuelle, pour les bassins versants de Kerrien et Kerbernez pour l'année hydrologique 2000-2001.</i>	163
3.12	<i>Bilans d'éléments chimiques (mol.m^{-2}) : bilans simples ($\Phi_{\text{export}} - \Phi_{\text{pluie}}$), corrigés des apports agricoles ($\Phi_{\text{export}} - \Phi_{\text{pluie}} - \Phi_{\text{agric}}$) et corrigés de la lame drainée annuelle, pour les bassins versants de Kerrien et Kerbernez pour l'année hydrologique 2001-2002.</i>	164

3.13	<i>Bilans d'éléments chimiques (mol.m^{-2}) : bilans simples ($\Phi_{\text{export}} - \Phi_{\text{pluie}}$), corrigés des apports agricoles ($\Phi_{\text{export}} - \Phi_{\text{pluie}} - \Phi_{\text{agric}}$) et corrigés de la lame drainée annuelle moyenne, pour les bassins versants de Kerrien et Kerbernez, moyenne sur 5 ans.</i>	165
4.1	<i>Concentrations initiales en chlorure ($\text{mg Cl}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$) des compartiments "rapides" et "lents" ajustées pour le calage des simulations aux observations pour les bassins versants de Kerbernez et Kerrien</i>	185
4.2	<i>Hydrodynamics properties in the soil and bedrock : saturated hydraulic conductivity (K), specific yield (Sy), total porosity (ω_t), effective porosity (η_e) and specific storage (Ss).</i>	193
4.3	<i>Hydrodynamics properties of the weathered granitic material : transmissivity (T), hydraulic conductivity (K) and water content (W_{MRS}) measured by MRS method (Legchenko et al., 2003) and slug tests.</i>	194
4.4	<i>Hydraulic conductivity (m.s^{-1}) used in G1, K1 and K2 flow domains.</i>	197
4.5	<i>Mean absolute difference (δ) between hydraulic heads simulated with G1 and G2 flow domains in piezometers representative of upslope, midslope and downslope domains, and mean ratio (ζ) between δ and difference between the highest and the lowest water table levels simulated during the period.</i>	201

Introduction générale

En matière de politique agricole, les choix productivistes opérés à partir de la seconde moitié du XX^{me} siècle ont conduit à une sérieuse dégradation de la qualité des eaux. La pollution azotée d'origine agricole résulte du fait que les intérêts agro-économiques (augmentation des rendements et de la productivité) ont été privilégiés par rapport aux intérêts environnementaux (préservation de la ressource en eau, protection des écosystèmes,...).

Dans un arrêt du 8 mars 2001, la Cour Européenne de Justice, sur requête de la Commission européenne, a déclaré que la France avait manqué à ses obligations résultant de la directive 75/440/CEE du Conseil du 16 juin 1975 relative à la qualité des eaux superficielles destinées à la production d'eau alimentaire. La Cour a considéré que la France utilisait trop souvent des eaux de qualité insuffisante pour la production d'eau de consommation en Bretagne, que les mesures prises par la France avaient été tardives, restreintes et ne constituaient pas un véritable plan d'action.

A travers ce jugement, La Cour Européenne de Justice sanctionne le retard et l'inefficacité des actions mises en oeuvre pour protéger les ressources naturelles. Par ailleurs, la nouvelle Directive Cadre Européenne sur l'Eau fixe des objectifs de qualité : d'ici 2015, la qualité des eaux superficielles et souterraines devra satisfaire les conditions contenues dans la notion de "*BON ETAT*". Les objectifs de la Directive Cadre sur l'Eau ne sont plus "d'aller dans le bon sens", mais bien "d'atteindre le bon état".

Dans un contexte de forte contamination des eaux superficielles et souterraines, de nombreuses interrogations subsistent quant à la possibilité d'atteindre le bon état. Aux prix de quels efforts est-il socialement, techniquement et économiquement envisageable d'atteindre ce bon état ?

L'étude de la problématique environnementale liée à la pollution diffuse azotée n'est pas nouvelle. L'origine de la pollution, ses effets sur le milieu naturel, ainsi que les conséquences sur la qualité des eaux sont désormais bien renseignées. Néanmoins, malgré la diversité des études portant sur le sujet, de nombreuses interrogations subsistent parmi la communauté scientifique. *Quelles pratiques agricoles ou quels aménagements de territoires faut-il privilégier pour préserver la ressource en eau ? Quels en sont les impacts sur la qualité des eaux ? Quels délais faut-il envisager à ces mesures pour reconquérir une eau de qualité ? Quelle connaissance du milieu et quels mécanismes faut-il appréhender pour améliorer la compréhension de ces délais ?...* Apporter des éléments de réponse à ces interrogations ne peut que passer par le développement d'études supplémentaires, permettant d'accroître et d'améliorer la connaissance scientifique. Bien loin de pouvoir répondre à l'ensemble de ces questions, nous nous focalise-

rons sur les questions suivantes, à savoir : **quels sont les mécanismes qui conditionnent la réponse d'un système à un signal d'entrée ? Comment et de combien le milieu récepteur module-t-il cette réponse ?** Dans le cas présent, le **signal d'entrée** est l'augmentation continue du flux d'intrants azotés sur quelques décennies, le **système** est défini par la notion de bassin versant et la **réponse** est la variation de concentration en nitrate dans les rivières des bassins versants. Dans le cadre de ce travail de thèse, je me suis attachée à l'étude de deux sous-bassins versants contigus marqués par une réponse différente à un signal d'entrée. Les deux bassins versants se situent en Bretagne, dans une région soumise à de sérieuses dégradations de la qualité des eaux superficielles et souterraines. Les deux bassins versants se situent dans un contexte d'intensification agricole modérée.

Le mémoire s'articule autour de quatre chapitres.

Le premier chapitre consiste en une analyse bibliographique, permettant de définir l'état des connaissances actuelles. Dans un premier temps, les différents types de réponses des bassins versants à un signal d'entrée sont présentés. Les évolutions inter-annuelles et les variations saisonnières sont les deux échelles de temps considérées. Dans un second temps, les différents types de mécanismes hydrologiques et hydrochimiques permettant d'expliquer les variations saisonnières des concentrations en nitrate dans les rivières des bassins versants sont détaillés. Les connaissances du fonctionnement hydrologique et hydrochimique des bassins versants armoricains sont présentées dans une troisième partie. Enfin, nous présentons les différentes approches de modélisation du transfert des nitrates dans les bassins versants.

Les matériels et méthodes utilisés dans le cadre de l'étude du fonctionnement hydrologique et hydrochimique des deux bassins versants sont présentés dans le second chapitre.

Le fonctionnement hydrologique et hydrochimique des deux bassins versants étudiés est présenté dans un troisième chapitre. Les différences de comportement hydrologique entre les deux bassins versants sont étudiées dans un premier temps. Dans un second temps, nous présentons l'analyse des variations des concentrations en nitrate dans les rivières des bassins versants, en relation avec la variabilité spatiale et temporelle des teneurs en nitrate dans les eaux souterraines. Des éléments de compréhension supplémentaires sont apportés par l'étude de la variabilité spatiale d'éléments tels que les Terres Rares ou le rapport isotopique du Strontium. Enfin, une dernière partie porte sur l'analyse comparative des bilans d'éléments chimiques et des taux d'érosion qui en découlent.

Le quatrième chapitre est consacré à la modélisation hydrologique et hydrochimique du transfert des nitrates dans les bassins versants. Deux approches de modélisation sont présentées : une approche de modélisation globale et une approche de modélisation spatialisée. L'incidence de différents paramètres (géométrie des réservoirs, distribution spatiale des paramètres hydrodynamiques et des teneurs en nitrate dans la nappe) sur le type de réponse des bassins versants est analysée.

Une synthèse générale des connaissances acquises sur les deux bassins versants étudiés ainsi que les perspectives de recherche et de développement concluent ce travail.

Chapitre 1

Signatures chimiques des bassins versants, processus hydrologiques et hydrochimiques

La revue bibliographique présentée dans ce chapitre s'inscrit dans le cadre général de l'étude de la pollution diffuse par les nitrates d'origine agricole dans les eaux superficielles et souterraines. L'objectif du chapitre est d'établir une synthèse bibliographique s'articulant autour de cinq questions :

- Quelles sont les transformations subies par l'azote entre son entrée dans le système (apports atmosphériques, intrants agricoles) et sa sortie (exportation dans les rivières) ?
- Quelles sont les différents types de réponses des bassins versants à un signal d'entrée ?
- Quels sont les processus contrôlant le type de réponse du bassin versant ?
- Que connaît-on de la situation de la Bretagne ? Quelle est la généralité de cette situation ?
- Comment quantifier, prédire les évolutions de concentrations, comment étudier la réponse du système à un changement du signal d'entrée ?

1.1 Le cycle de l'azote

1.1.1 A l'échelle de la parcelle

Le cycle de l'azote dans les sols est marqué par différents processus dont les effets cumulés conduisent ou non à maintenir un excès d'azote dans les sols, et à le rendre disponible pour le lessivage (Fig. 1.1). L'azote dans les sols provient principalement de la fixation de l'azote atmosphérique, de la déposition de l'azote contenu dans les précipitations, des amendements organiques et des apports d'engrais de synthèse. La fixation libre par les bactéries aérobies ou anaérobies contribue à maintenir un stock d'azote de 10 à 30 kg.ha⁻¹, l'apport d'azote par la fixation symbiotique des espèces légumineuses variant entre quelques dizaines à plusieurs centaines de kg.ha⁻¹, selon les conditions de pH, d'humidité, de teneurs en nitrate et de souches de *Rhizobium* (Recous et al., 1997). Les apports d'azote sous forme organique dans les sols se font par amendements anthropiques (fumiers, lisiers), restitution au sol des résidus de culture et/ou restitution des déjections animales. La constitution du stock d'azote minéral dans le sol est issue des apports d'engrais de synthèse, sous forme d'ammonium, de nitrate et d'urée. L'effet des processus internes au cycle de l'azote peut être dominant par rapport aux modifications induites par les processus externes (Webb and Walling, 1985). Les processus internes interagissent avec les processus externes au cycle de l'azote, contrôlant le stock et les formes de l'azote contenu dans le sol, quelle que soit l'origine de ce dernier (Fig. 1.1) (Recous et al., 1997) :

- **La minéralisation** ou ammonification correspond à la dégradation de la matière organique, conduisant à la production d'ammonium (NH_4^+). La minéralisation est d'autant plus forte que les apports sont importants, elle est maximale au printemps et à l'automne

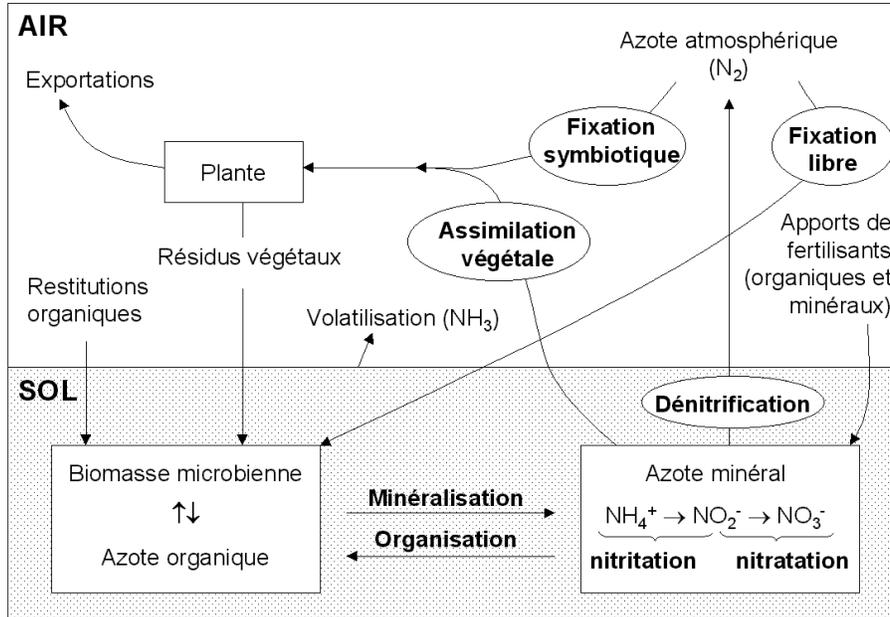


FIG. 1.1 – Cycle de l’azote dans le sol. Les processus externes sont contenus dans le cadre blanc, les processus internes dans le cadre grisé. D’après Recous et al. (1997).

lorsque les températures sont douces et le sol humide.

- **L’organisation** ou immobilisation correspond à l’assimilation d’azote, préférentiellement sous forme ammoniacale par les micro-organismes.
- **La nitrification** correspond à l’oxydation biologique de l’azote ammoniacal en azote nitrique (NO_3^-). Les étapes successives de la nitrification se font par l’intermédiaire de deux familles de bactéries principalement présentes dans les sols : *Nitrosomas* pour la nitritation (transformation de NH_4^+ en NO_2^-) et *Nitrobacter* pour la nitratation (transformation de NO_2^- en NO_3^-).
- **La dénitrification** est la transformation de l’azote nitrique en azote gazeux (N_2). La dénitrification fait intervenir de nombreuses espèces bactériennes (dont *Pseudosomas*, *Agrobacterium*) dont l’action est maximale dans des conditions d’anoxie, de présence de nitrate et d’une source de carbone assimilable. L’ion NO_3^- est utilisé comme accepteur final d’électrons à la place de l’oxygène. La dénitrification conduit principalement à la libération d’azote gazeux N_2 .
- **La volatilisation** correspond au transfert de l’azote gazeux sous forme ammoniacale (NH_3) du sol vers l’atmosphère.
- **La lixiviation** ou lessivage est le processus correspondant au transfert de l’azote via les eaux de percolation du sol vers la nappe. La lixiviation concerne principalement l’azote

sous forme NO_3^- , du fait de sa forte solubilité, et de sa faible capacité, contrairement à l'ion NH_4^+ , à être retenu par le complexe argilo-humique.

1.1.2 A l'échelle du versant

Le NO_3^- est la principale forme chimique azotée susceptible de quitter le sol via les eaux de percolation, et d'être présente dans les milieux souterrains (Whelan and Kirkby, 1995). Les chemins de circulation de l'eau dans un bassin versant sont donc déterminants pour le transport de nitrate dans les nappes puis vers les rivières. La figure 1.2 constitue une représentation spatiale, à l'échelle du versant, des différents chemins de l'eau susceptibles d'influencer le transport des nitrates dans le réseau d'écoulement superficiel.

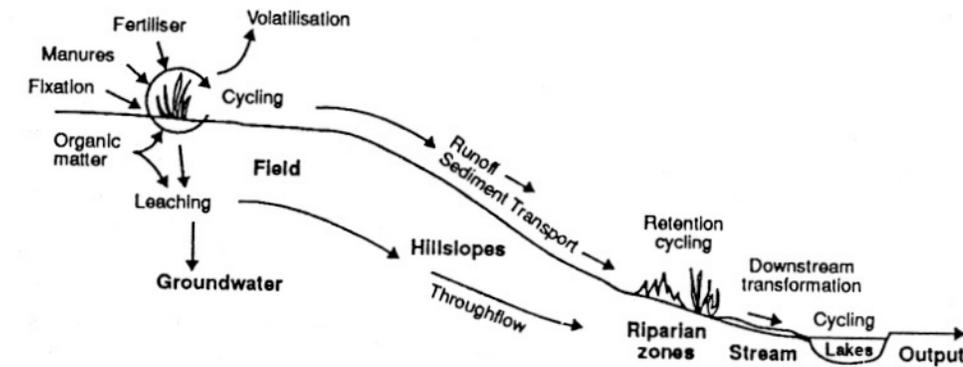


FIG. 1.2 – Les chemins d'écoulement de l'eau et de transport des nitrates dans un versant. D'après Whelan and Kirkby (1995).

Les processus de transport de l'ion nitrate sont différents selon la position dans le versant. **Dans les parties amont et le long du versant**, les ions nitrate produits par la minéralisation et présents dans les eaux de percolation sont principalement véhiculés par les eaux souterraines. Le ruissellement influence peu le transport des nitrates du fait de la forte solubilité de l'ion NO_3^- , et donc de sa capacité à être libéré dans l'eau de lessivage. De plus, le ruissellement entraîne principalement des eaux de pluie, dont les teneurs en nitrate sont généralement faibles. **En bas de versant ou dans les couches profondes**, les ions NO_3^- peuvent être consommés par dénitrification (Hill, 1996; Altman and Parizek, 1995). On distingue deux types de dénitrification selon la capacité des organismes à incorporer un élément : la dénitrification est dite **hétérotrophe**¹ quand les bactéries actrices puisent leur énergie

¹ $5CH_2O + 4NO_3^- + 4H^+ \rightarrow 2N_2 + 5CO_2 + 7H_2O$

dans la matière organique (CH_2O) et **autotrophe**² quand les bactéries actrices puisent leur énergie dans la matière inorganique. Quel que soit le type de dénitrification, la forme finale la plus commune de l'azote est N_2 .

Les conditions optimales pour que la dénitrification puisse avoir lieu sont différentes selon le type de réaction :

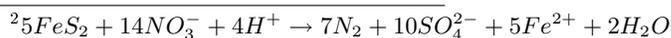
- La **dénitrification hétérotrophe** est optimale dans un milieu appauvri en oxygène (faible potentiel d'oxydo-réduction), quand le donneur d'électrons (la matière organique) et les bactéries sont présents en quantités suffisantes (Hill, 1996). Ces conditions sont le plus souvent satisfaites durant l'été, quand les températures sont plus élevées. Les conditions optimales pour la dénitrification hétérotrophe sont généralement réunies dans les sols hydromorphes de fond de versant, où l'anoxie est induite par un engorgement permanent ou temporaire. Dans les zones humides de fond de versant, Ambus and Lowrance (1991) montrent que les conditions sont optimales dans les premiers horizons de sol (0 - 30 cm, voire 1 m). Devito et al. (2000) reportent des résultats expérimentaux montrant que la réaction de dénitrification hétérotrophe dans les zones ripariennes peut être active jusqu'à 4 m de profondeur.
- La **dénitrification autotrophe** est liée à la présence de pyrite (FeS_2), à laquelle sont généralement associées les bactéries contrôlant la réaction (Pauwels et al., 1998).

Dans les tourbières, les abattements de nitrate par dénitrification hétérotrophe peuvent être compensés par une production de nitrate supplémentaire par minéralisation (Michelin, 2001).

1.2 Signatures chimiques des bassins versants

1.2.1 Définitions

Comme le souligne Chartier (1973) cité par Cosandey (1983) : "dans la réalité, un bassin versant n'est pas seulement une portion superficielle du territoire ; c'est une portion d'espace à quatre dimensions... D'abord c'est une surface..., ensuite cet espace se développe selon une certaine épaisseur... Enfin intervient une quatrième dimension qui conditionne les phénomènes hydrologiques : le temps (au sens temps-durée)". Le bassin versant élémentaire constitue une échelle de travail intéressante et largement utilisée dans les études hydrologiques, puisqu'il est caractérisé par une superficie facilement délimitable par les limites topographiques, considérées en prime abord comme les limites fonctionnelles de bassin versant (Jenkins et al., 1994). Travailler à l'échelle du bassin versant permet également de calculer des bilans d'eau et d'éléments



chimiques, à des échelles de temps différentes, et de faire le lien espace/temps.

La signature chimique du bassin versant est définie comme la réponse de ce dernier, à un signal d'entrée. Les différents types de signatures chimiques des bassins versants reflètent les différents types de fonctionnements hydrologiques et hydrochimiques à la base des processus de transfert.

L'étude des concentrations en nitrate dans les rivières des bassins versants montre qu'il existe une large gamme de variations, selon une échelle pluri-annuelle, saisonnière ou événementielle. Les variations de concentration liées aux événements de crue ont été largement étudiées (Webb and Walling, 1985; Pionke and Urban, 1985; Christophersen and Hooper, 1992; Durand and Juan-Torres, 1996; Holloway and Dahlgren, 2001). Nous nous focaliserons, dans la suite de ce manuscrit sur les échelles pluri-annuelles et saisonnières.

1.2.2 Dynamique pluri-annuelle

Durant les dix dernières années, l'intensification de la production agricole dans les pays développés a provoqué une augmentation continue des teneurs en nitrate dans les eaux superficielles (Davies, 2000). Ainsi, les teneurs en nitrate de nombreux cours d'eau n'ont cessé de croître.

De nombreuses études ont montré l'influence de l'occupation du sol sur les teneurs en nitrate dans les eaux de surface des bassins versants (Neill, 1989; Berka et al., 2001; Feijoo et al., 1999; Worrall and Burt, 1999). Les teneurs en nitrate dans les systèmes forestiers sont cinq à dix fois plus faibles que dans les systèmes cultivés (Pionke and Urban, 1985). Les niveaux de concentrations dans les systèmes forestiers sont principalement liés aux entrées atmosphériques, leur dynamique dépendant des cycles végétatifs. Dans les systèmes agricoles, Honisch et al. (2002) montrent que les teneurs en nitrate dans le sol sont plus importantes dans un système d'agriculture conventionnelle que dans un système à amendements organiques (agriculture biologique). De même, Whitehead et al. (2002) mettent en évidence une augmentation des teneurs en nitrate dans la rivière Kennet (UK), conséquence d'une augmentation de la fertilisation associée à une augmentation de la production de céréales, ainsi qu'un accroissement de la population et de l'élevage.

L'introduction de zones tampons ou le maintien d'une couverture végétale en automne constituent des exemples de pratiques agricoles susceptibles de diminuer jusqu'à 75% la perte en azote des sols par lessivage (Goulding, 2000). Néanmoins, les conséquences des changements de pratiques agricoles sur la qualité de l'eau se heurtent à la difficulté d'intégrer les processus

de long terme que sont :

- la dynamique couplée du carbone et de l’azote dans les sols (Deny et al., 1995),
- la dynamique des transferts souterrains, ceux-ci étant peu renseignés et fortement variables selon les types de milieux.

Des expériences de traçage isotopique ont montré la forte inertie des systèmes aquifères (Mariotti, 1998; Whitehead et al., 2002) et la nécessité de tenir compte de cette inertie pour évaluer l’effet de changements de pratiques agricoles. Le suivi à long terme des entrées et sorties des systèmes agricoles est une des démarches permettant de connaître approximativement l’inertie des systèmes. Le constat de nombreux auteurs établit des temps d’inertie fonction de la taille, du contexte climatique et géologique, pouvant atteindre plusieurs dizaines d’années (Ruiz et al., 2002a; Steinheimer and Scoggin, 1998; Böhlke and Denver, 1995). L’alternative au suivi de long terme est le développement d’approches de modélisation, celles-ci devant être établies sur de solides connaissances des milieux et des processus de transfert dans les bassins versants.

Les flux d’azote sortants des bassins versants sont donc fortement influencés par l’occupation du sol. Le bassin versant peut être considéré comme un système non-linéaire dans le sens où la réponse à un signal d’entrée est différée dans le temps et fortement tamponnée, se traduisant par des temps de réponse largement supérieurs aux cycles cultureux. Dès lors, la forte inertie des systèmes ne permet pas de faire le lien direct entre les évolutions des pratiques agricoles et les concentrations dans la rivière.

1.2.3 Variations saisonnières

Les eaux superficielles sont également marquées par des variations saisonnières des teneurs en nitrate. Betton et al. (1991) mettent en évidence la diversité des types de cycles saisonniers à partir de l’étude de la qualité de l’eau de 743 rivières de Grande-Bretagne. Les auteurs montrent que dans la majorité des situations (environ 80%), les teneurs en nitrate dans les rivières sont maximales pendant les périodes de fort drainage, les 20% restants étant caractérisés par une absence ou une inversion du cycle saisonnier. Différents types de variations saisonnières peuvent être observés dans les rivières des bassins versants, quels que soient les contextes climatologiques et d’occupation du sol associés.

Fortes teneurs pendant les forts débits

Pionke et al. (1999) passent en revue les travaux de différents auteurs ayant mis en évidence une augmentation des teneurs en nitrate dans les rivières durant les périodes de fort drainage. Les périodes de fort drainage dépendent du contexte climatique. Elles sont fréquemment associées aux périodes hivernales, sauf dans les bassins versants de montagne où la fonte de neige au printemps et en été détermine les périodes de fort débit. Les cycles saisonniers à maxima hivernaux ont largement été observés (Fig. 1.3) (Neill, 1989; Whelan and Kirkby, 1995; Schnabel et al., 1993; Burt et al., 1988; Burt and Arkell, 1987; Creed and Band, 1998). Ce type de cycle s'observe (Tab. 1.1) :

- quelle que soit la taille du bassin versant : d'une centaine d'hectares pour le bassin versant de Slapton Wood, South Devon, Royaume Uni (Whelan and Kirkby, 1995; Burt et al., 1988; Burt and Arkell, 1987) jusqu'à quelques km² pour le bassin versant de Mahantango, Pennsylvanie, Etats-Unis (Schnabel et al., 1993)
- quel que soit le type d'occupation du sol : mi-agricole, mi-forestière pour les bassins versants du North Appalachian Experimental Watershed (Ohio) (L.B. et al., 1991), entièrement forestière pour les bassins versants anglais et nord-américain étudiés par DeWalle and Davies (1997) et Murdoch and Stoddard (1992).

Dans la suite de ce manuscrit, les cycles saisonniers marqués par de fortes teneurs durant les périodes de fort drainage seront définis par le terme de "*cycles classiques*".

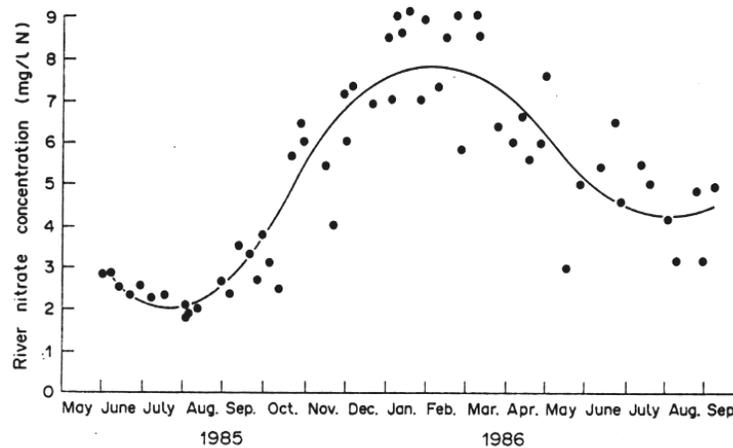


FIG. 1.3 – Exemple de cycle classique : concentrations en nitrate dans la rivière Burren (Irlande), années 1985 et 1986. Les mois de décembre à février représentent les périodes de fort drainage pendant lesquelles les teneurs en nitrate sont les plus fortes. D'après Neill (1989).

Fortes teneurs pendant les débits d'été

Moins communément, de fortes teneurs en nitrate sont observées lors des périodes d'été (Fig. 1.4). Ainsi Mulholland and Hill (1997) observent sur deux bassins versants forestiers d'ordre 1 dans l'Est du Tennessee, pour une période 4 à 7 ans, un cycle annuel de concentrations en nitrate avec de fortes teneurs durant les périodes de faibles débits. Si les cycles inversés sont fréquemment observés dans les bassins versants forestiers ((Stevens et al., 1993) cité par (Reynolds and Edwards, 1995)), ce type de cycle s'observe également pour des bassins versants agricoles pour des superficies très variables. Michelin (2001) montre également l'existence de ce type de cycle dans les rivières drainées par des tourbières (Tab. 1.1).

Dans la suite de ce manuscrit, les cycles saisonniers marqués par de fortes teneurs durant les périodes de faible drainage seront définis par le terme de cycles "inversés".

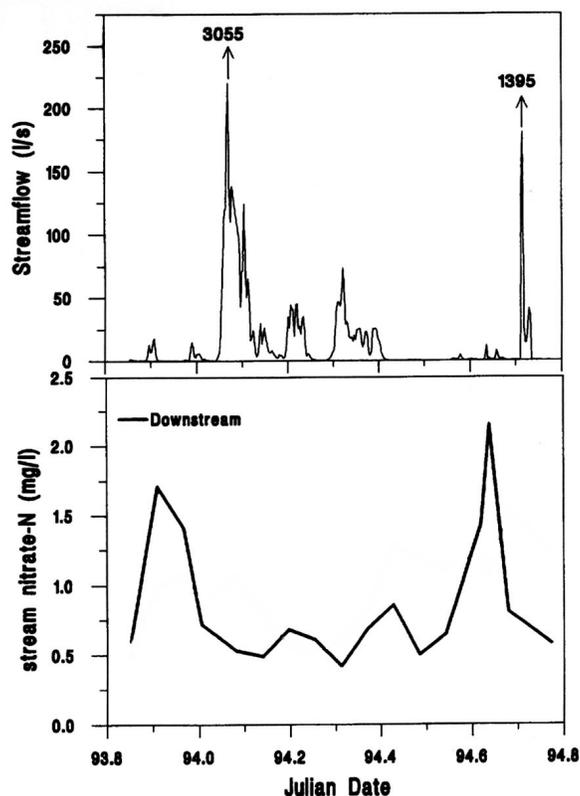


FIG. 1.4 – Exemple de cycle inversé : concentrations en nitrate dans la rivière du bassin versant de Logan (Ecosse), années 1993 et 1994. Les mois de décembre à avril représentent les périodes de fort drainage pendant lesquelles les teneurs en nitrate sont les plus faibles. D'après Hooda et al. (1997).

Bilan

L'existence de cycles saisonniers n'est pas systématique dans les eaux superficielles des bassins versants. De plus, s'il existent, les cycles saisonniers ne sont pas forcément "classiques" ou "inversés". Comme l'ont montré Betton et al. (1991), les teneurs en nitrate dans les rivières de certains bassins versants peuvent être caractérisées par une absence de cycle saisonnier, ou par un cycle intermédiaire. Par ailleurs, il existe une forte variabilité climatique inter-annuelle (cumul pluviométrique, températures), qui conduit à l'obtention de cycles plus ou moins marqués selon les années hydrologiques (Reynolds and Edwards, 1995).

L'existence de cycles saisonniers des teneurs en nitrate dans les eaux superficielles des bassins versants ne semble dépendante ni de l'occupation du sol, ni de la pression azotée du bassin versant. Hooda et al. (1997) montrent ainsi que pour une même occupation du sol, les bassins versants de Glensaugh et Cadell en Ecosse présentent respectivement un cycle classique et inversé (Tab. 1.1). Dès lors, il semble possible que la cyclicité des concentrations en nitrate (amplitude de variations, type de cycles) puisse être liée aux évolutions de pratiques agricoles, et par la suite aux évolutions des concentrations dans les différents réservoirs des bassins versants.

On comprend alors l'enjeu d'étudier les processus hydrologiques et biogéochimiques impliqués dans les variations saisonnières pour pouvoir prédire, connaissant les modifications de pratiques agricoles et l'état initial de concentration des réservoirs, les évolutions pluri-annuelles des teneurs en nitrate dans les eaux superficielles des bassins versants.

Cycle	Bassin Versant	Surface (km ²)	Occupation du sol	Substratum	Référence	
Classique	Slapton Wood	0,9	Forêts (13.5%), terres arables et prairies	Sustratum imperméable	Burt and Arkell (1987); Burt et al. (1988)	
	Mahantango	7,4	Cultures (57%), forêts (35%), prairies (8%)	Argiles	Schnabel et al. (1993)	
	Turkey Lakes Watershed (Ontario)	10,5	Forêts	-	Creed and Band (1998)	
	Plymilton C2 (Mid-Wales)	0,04	Pâturages	-	Reynolds et al. (1992)	
	River Burren (Irlande)	155	Prairies permanentes (37%), terres arables (30%)	-	Neill (1989)	
	Kirkhill (Ecosse)	1,1	Prairies permanentes (21%), terres arables (28%), forêts (51%)	Schiste et granite	Hooda et al. (1997)	
	Ehrick (Ecosse)	11,3	Prairies permanentes et temporaires (60%), terres arables (30%), forêts (10%)	Schiste et granite	Hooda et al. (1997)	
	Glensaugh (Ecosse)	4	Prairies permanentes et temporaires (91%), terres arables et forêts (1%)	Fluvioglacial	Hooda et al. (1997)	
	Matsuaawa (Japan)	0,007	Forêts	Granite	Ohte et al. (2003)	
	Inverse	WB et WOC	0,4 - 2	Forêts	Dolomite siliceuse	Mulholland and Hill (1997)
		Logan (Ecosse)	1	Prairies permanentes (55%), Forêts (45%)	Gleys, tourbes	Hooda et al. (1997)
		Killoch (Ecosse)	0,7	Prairies permanentes (98%), Forêts (2%)	Sables calcaires	Hooda et al. (1997)
		Caddell (Ecosse)	7	Prairies permanentes et temporaires (86%), terres arables et forêts (1%)	Argiles et sables	Hooda et al. (1997)
Ru des Roises		12,6	Cultures (50%) et forêts (50%)	Craie	Michelin (2001)	

TAB. 1.1 – Exemple de bassins versants présentant des cycles classiques (fortes teneurs pendant les périodes de fort drainage) ou inversés (fortes teneurs pendant les périodes de faible drainage) des teneurs en nitrate dans les rivières.

1.3 Facteurs de contrôle des variations saisonnières

L'étude des processus impliqués dans le contrôle des variations saisonnières des teneurs en solutés dans les eaux de surface des bassins versants a été abordée par plusieurs auteurs. De manière générale, pour les transferts de nitrate, deux types de processus sont mis en évidence, selon que le stock d'azote est ou non limitant à l'échelle d'une année hydrologique (Trudgill et al., 1991; Withers and Lord, 2002).

1.3.1 Processus de type "Supply limited"

Reynolds and Edwards (1995), Worrall and Burt (1999) montrent que la disponibilité de l'ion nitrate dans les sols conditionne son exportation. La disponibilité du nitrate dans les sols est globalement plus forte en hiver qu'en été. En été, l'absorption par les plantes dépasse le stock d'azote constitué par les apports atmosphériques, la minéralisation et la nitrification. Ceci conduit alors à observer de fortes teneurs en nitrate pendant l'hiver. En revanche, lorsque l'azote n'est pas complètement utilisé par la végétation, Reynolds and Edwards (1995) avancent que le cycle saisonnier est susceptible de disparaître ou d'être inversé. L'hypothèse de chasse (*flush hypothesis*) initialement proposée par Hornberger et al. (1994) pour expliquer la dynamique des variations de teneurs en carbone, a été appliquée par Creed and Band (1998), pour expliquer la dynamique des teneurs en nitrate des bassins versants du Turkey Lake Watersheds. Durant les périodes de fort drainage, la remontée de la nappe dans les horizons superficiels de sol implique un *flush* des ions nitrate contenus dans le sol et issus de la minéralisation estivale (Fig. 1.5).

Quand le stock d'azote est limité à une production annuelle, les variations saisonnières de teneurs en nitrate dans les eaux superficielles des bassins versants sont liées à la conjonction de processus biogéochimiques (i.e. minéralisation) conduisant à la production d'un stock annuel de nitrate, et de mécanismes hydrologiques permettant le transport de la quasi-totalité du stock vers la rivière (Fig. 1.6).

1.3.2 Processus de type "Transport-controlled"

Les processus de type "transport-controlled" interviennent dans le contrôle des variations saisonnières des teneurs en solutés dans les rivières si le stock de solutés dans les bassins versants est considéré comme non limitant à l'échelle d'une année hydrologique. Schnabel et al. (1993) mettent en évidence le lien entre transfert de solutés et contrôle hydrologique sur le bassin versant de Mahantango (7,4 km²). Les variations saisonnières des teneurs en nitrate résultent d'un mélange entre une couche superficielle, fortement concentrée en nitrate,

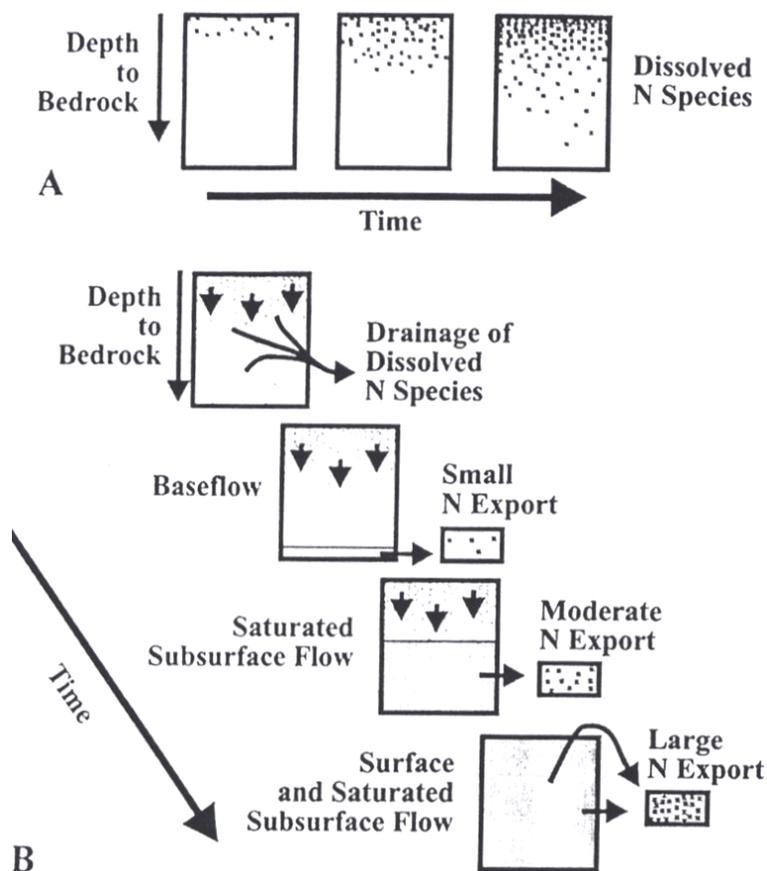


FIG. 1.5 – Schéma conceptuel de l'hypothèse de chasse (flush hypothesis) des nitrates lors de la remontée de la nappe dans les horizons superficiels de sol, contenant les ions nitrate issus de la minéralisation estivale. L'exportation de nitrate vers la rivière est d'autant plus importante que la nappe remonte dans les horizons superficiels du sol. D'après Creed and Band (1998).

et une couche profonde, dont les plus faibles concentrations en nitrate sont attribuées à une recharge représentative de zones principalement forestières. Des processus de type transport-controlled sont également évoqués par Burns et al. (1998) dans l'étude des concentrations en nitrate des eaux souterraines et des eaux de surface des Catskill Mountains. Considérant un système hydrologique à deux composantes (une couche peu profonde, tarissant l'été et une couche profonde, pérenne), les auteurs montrent que l'alimentation de la rivière est assurée l'été par les couches les plus profondes, conduisant à observer des concentrations nettement supérieures à celles induites par la contribution de la couche peu profonde. Une hypothèse similaire est proposée par Mulholland and Hill (1997), pour expliquer les cycles inversés des bassins versants de WC et WOC (Tennessee, Etats-Unis). Les auteurs attribuent l'existence de ce type de cycle à deux processus de contrôle des exportations de nutriments vers la rivière :

(1) un contrôle hydrologique (augmentation de la contribution des eaux souterraines profondes en été) et (2) une consommation par la végétation plus forte en automne et au printemps. Petry et al. (2002) attestent également du contrôle hydrologique sur les flux de nutriments dans le bassin versant du Newmills (Ecosse) (14,5 km²) d'après l'étude des flux de phosphore, d'azote (NH₃, NO₃⁻) et de silice, pendant un événement de crue. Chaque élément présente un pic de concentration directement proportionnel au débit. Les auteurs s'appuient également sur le fait que 75% du nitrate est exporté vers la rivière durant les périodes automnales et hivernales (forts débits, et absence de prélèvements par les plantes).

Ainsi, quand le stock d'azote est non limitant à l'échelle d'une année hydrologique, les variations saisonnières des concentrations en nitrate dans les rivières s'expliquent principalement par la contribution de différents réservoirs hydrologiques aux concentrations différentes. Cette contribution peut être couplée à des processus biogéochimiques de consommation des nitrates (dénitrification, prélèvements par les plantes).

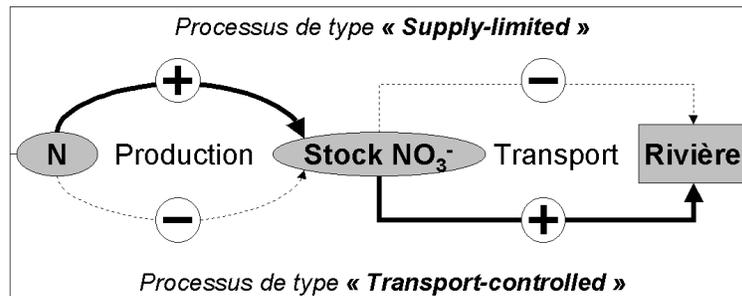


FIG. 1.6 – *Processus de contrôle des variations saisonnières des concentrations en nitrate dans les eaux superficielles des bassins versants : Processus de type "Supply-limited", quand le stock d'azote est lié à la production annuelle (minéralisation), processus de type "transport-controlled" quand la production annuelle est inférieure au stock existant.*

1.3.3 Apports des études hydrologiques et hydrochimiques dans les bassins versants à la compréhension des processus

Différentes études hydrologiques et hydrochimiques ont concouru à établir des connaissances sur les processus de transfert des solutés en général, et des nitrates en particulier.

L'étude de la contamination par les nitrates des bassins de Chesterville Branch et Morgan Creek (Locust Grove, Maryland) a mis en évidence les effets conjugués de la dynamique des changements d'occupation du sol, des temps de résidence dans les eaux souterraines, et de la configuration hydrogéologique du sous-sol (propice ou non au développement de processus de dénitrification) sur le devenir des nitrates (Böhlke and Denver, 1995). Les auteurs soulignent

le décalage temporel entre les flux de solutés entrants et les flux sortants, attribuable à (1) la contribution actuelle d'eaux anciennes (40-50 ans), de faible teneur en nitrate, témoignant d'une activité agricole passée moins polluante et (2) l'étendue des zones saturées, dans lesquelles la dénitrification a lieu. Les faibles teneurs observées dans la rivière drainant le bassin versant de Morgan Creek sont dues à l'occurrence de processus de dénitrification, contrairement au bassin versant de Chesterville Branch, pour lesquels les teneurs en nitrate sont plus de trois fois plus élevées.

Modica et al. (1998) proposent un autre schéma conceptuel d'alimentation de la rivière du Cohansey River Basin (New Jersey) par les eaux souterraines. Comme Böhlke and Denver (1995), Modica et al. (1998) établissent, d'après l'analyse couplée des nitrates et des CFC³, une relation inverse entre l'âge des eaux souterraines et leur teneurs en nitrate. Les eaux souterraines les plus âgées alimentent la rivière en son centre, inversement les eaux souterraines les plus récentes alimentent la rivière le long des berges, créant ainsi un gradient de concentration en nitrate dans le lit de la rivière. Néanmoins, aucune mesure de concentration en nitrate dans les eaux souterraines ne permet de confirmer les résultats de l'étude de Modica et al. (1998). L'étude du transport et du devenir des nitrates en relation avec l'âge des eaux, les pratiques agricoles et les processus de biotransformations par Puckett and Cowdery (2002), fait intervenir des outils divers. L'analyse chimique des gaz et espèces dissoutes permet de caractériser spatialement les teneurs actuelles en nitrate dans les eaux souterraines, et de reconstituer par modélisation les teneurs passées. Les résultats permettent d'identifier des processus de dénitrification au sein de la nappe, et comme Modica et al. (1998) et Böhlke and Denver (1995), une diminution des nitrates avec la profondeur et l'augmentation de l'âge des eaux souterraines.

De récentes études ont permis de montrer que, dans un même contexte physique, le comportement hydrologique et hydrochimique de bassins versants (occupation du sol de type forêt dans le cas de ces deux études) pouvait être complètement différent (Ohte et al., 2003; Schiff et al., 2002). Schiff et al. (2002) expliquent ainsi un niveau de concentration en nitrate dix fois plus fort d'un bassin à un autre par les différences géomorphologiques entre deux bassins versants voisins (pentes, gradients hydrauliques), conduisant à l'obtention d'un stock d'azote différent dans les eaux souterraines. Ohte et al. (2003) montrent que les différences en terme de variations saisonnières des teneurs en nitrate dans les rivières sont contrôlées par la répartition spatiale des teneurs en nitrate dans les eaux souterraines.

Ces différentes études ont amélioré la connaissance des processus hydrologiques et biogéochimiques impliqués dans le transport et le devenir des contaminants dans les eaux sou-

³L'analyse des CFC -Chloro-Fluoro-Carbones- est une méthode de datation des eaux souterraines

terraines. Néanmoins, du fait de la spécificité des études de cas, il est indispensable de les conduire dans différents contextes, et de les compléter par des approches de modélisation, pour leur donner un caractère plus général.

Il existe donc une nécessité d'apporter des informations et connaissances supplémentaires dans un contexte géologique différent de ceux des études précédentes. L'objectif de ce travail est de caractériser les processus hydrologiques et hydrochimiques impliqués dans le transfert des nitrates dans les bassins versants élémentaires sur socle. Le choix de la région d'étude s'est porté sur le massif armoricain constitué d'un socle primaire dans un contexte d'intensification agricole, ayant conduit à une variation du signal d'entrée durant les dernières décennies.

1.4 Les bassins versants armoricains

1.4.1 Caractéristiques géologiques des bassins versants armoricains

La petite taille des bassins versants armoricains est liée à la forte densité du réseau hydrographique en Bretagne (0,5 à 0,7 km.km⁻²), conséquence d'un climat humide et des faibles perméabilités des substrats. Les substrats sont constitués de trois couches (Fig. 1.7) :

Le sol est constitué d'une couverture limoneuse, de pH relativement acide (pH = 5 à 6) et à teneur en matière organique très variable à l'échelle régionale et selon les systèmes de culture (valeurs comprises entre quelques g.kg⁻¹ dans les parcelles amont, pouvant atteindre 40 à 50 g.kg⁻¹ dans les zones hydromorphes de bas de versants) (Walter et al., 2002). D'épaisseurs moyennes de l'ordre du mètre, les sols sont généralement bien drainés en haut de versant, et hydromorphes en fond de versant (Curmi et al., 1998).

Les altérites résultent des processus d'altération (ères tertiaire et quaternaire) caractérisant l'histoire continentale du massif armoricain (Brault, 2002). D'une épaisseur pouvant atteindre plusieurs dizaines de mètres, leurs caractéristiques minéralogiques et granulométriques dépendent de la nature de la roche-mère sur laquelle elles se sont développées. On distingue deux types d'altérites :

- Les allotérites, sus-jacentes aux isaltérites, sont constituées en milieu granitique d'une arène argileuse, à faible porosité efficace et faible conductivité hydraulique.
- Les isaltérites, sus-jacentes à l'horizon fissuré. En milieu granitique, les isaltérites sont constituées d'une arène sableuse relativement perméable.

L'horizon fissuré, dont l'épaisseur peut atteindre 70 m, est constitué de terrains cristallins d'âge paléozoïque (granites, schistes, gneiss), dont la structure complexe résulte de la tectonique, du métamorphisme et de la granitisation associés à l'orogénèse varisque et hercynienne (Béhenec et al., 1999).

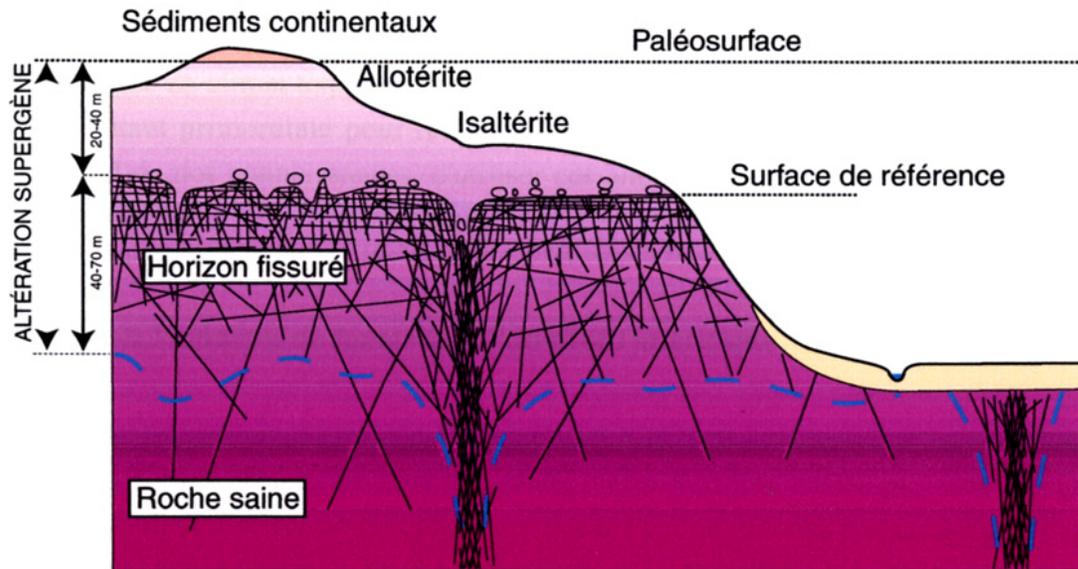


FIG. 1.7 – *Représentation schématique des bassins versants armoricains.* D'après Wyns (1998), cité dans Brault (2002).

1.4.2 Circulation d'eau dans les bassins versants armoricains

L'écoulement en nappe constitue l'un des chemins majeurs de circulation de l'eau dans les bassins versants armoricains. Une étude réalisée sur le bassin versant du Coët-Dan (Morbihan, France) a montré que, sur une année hydrologique, la contribution du ruissellement est inférieure à 5 %, l'écoulement de nappe représentant donc la quasi-totalité (95 %) de l'écoulement annuel (Molénat et al., 1999). Lors d'une crue hivernale moyenne, la contribution du ruissellement reste modérée (10 à 30 %) et dominée par le ruissellement sur surfaces saturées. La contribution de l'écoulement de nappe dans les sols et les altérites atteint alors 70 à 90 % (Durand and Juan-Torres, 1996).

Le ruissellement

On distingue deux types de ruissellement : le ruissellement hortonien (ou ruissellement par dépassement de la capacité d'infiltration) et le ruissellement sur surfaces saturées. Du fait des intensités pluviométriques relativement modérées en Bretagne, et des propriétés hydrodynamiques favorisant l'infiltration, le ruissellement hortonien est limité aux événements climatiques importants dans des situations de cultures peu couvrantes, pour des sols nus ou tassés, propices aux phénomènes de battance. Le ruissellement sur surfaces saturées est observé durant toute la période hivernale, lorsque la nappe affleure à la surface du sol dans

les parties aval (zones humides de fond de versant). D'un point de vue hydrochimique, les processus de ruissellement sur surfaces saturées et de type hortonien ont des conséquences différentes. Durant un épisode de crue, la contribution des zones saturées de fond de versant peut être accentuée et contribuer à une dilution des concentrations en nitrate dans la rivière par apport d'une eau dénitrifiée. Dans le cas de ruissellement hortonien, les concentrations de la rivière seront influencées par une eau chargée en éléments présents à la surface du sol, le long des versants : une simple dilution des concentrations en nitrate dans la rivière s'opère alors.

L'écoulement en nappe

Les altérites représentent un type d'aquifère des bassins versants armoricains. Hydrogéologiquement, les altérites constituent un réservoir fortement capacitif (d'autant plus que l'altération aura atteint un volume de roche important), alors que les fissures et fractures du substratum profond, dans lesquelles circule l'eau, constituent un réservoir faiblement capacitif et fortement transmissif.

Les nappes développées dans les milieux altérés sont pérennes, à surface libre et caractérisées par de fortes fluctuations saisonnières (Molénat, 1999; Clément et al., 2003). Dans les parties amont, la profondeur de la surface piézométrique est de 1 à 2 m sous la surface du sol durant les périodes de fort drainage (décembre à mars), pouvant atteindre 8 à 10 m durant les périodes de faible drainage (juin à septembre). L'amplitude des fluctuations piézométriques est nettement moindre dans les parties aval des bassins versants, où la nappe affleure à la surface du sol en hiver et ne descend au maximum que d'1 ou 2 m durant les mois d'été (Fig. 1.8).

La recharge à la nappe dépend de la quantité d'eau météorique infiltrée. Elle est fonction de la pluviosité annuelle, de l'évapotranspiration, ainsi que de la taille de la réserve utile des sols (100 mm en moyenne pour les sols de Bretagne).

1.4.3 Processus de dénitrification

Dans les bassins versants armoricains, les processus de dénitrification hétérotrophe sont courants dans les zones humides de fond de versant (Bidois, 1999; Clément et al., 2002; Mérot et al., 2003), l'engorgement permanent de ces zones induisant des conditions d'anoxie propices à la consommation des nitrates par les bactéries (Fig. 1.8). Pauwels et al. (1998) ont également mis en évidence des processus de dénitrification autotrophe dans les eaux souterraines circulant dans le substratum fissuré. Ces auteurs montrent que la réduction des nitrates par dénitrification autotrophe peut être assimilée à un modèle cinétique de 1^{er} ordre, avec des

temps de demi-vie de l'ordre de 2 jours dans la matrice rocheuse et 8 jours dans les fissures de grande taille. L'occurrence des processus de dénitrification autotrophe dans le substratum n'est pas systématique mais rencontrée à plusieurs reprises dans le contexte des bassins versants armoricains, qu'ils soient sur schiste ou sur granite (i.e bassin versant du Kerharo, Finistère (Somlette, 1998), bassins versants de Plomeur (Touchard, 1999) et des rivières de Morlaix, Finistère (Loppion, 2001)).

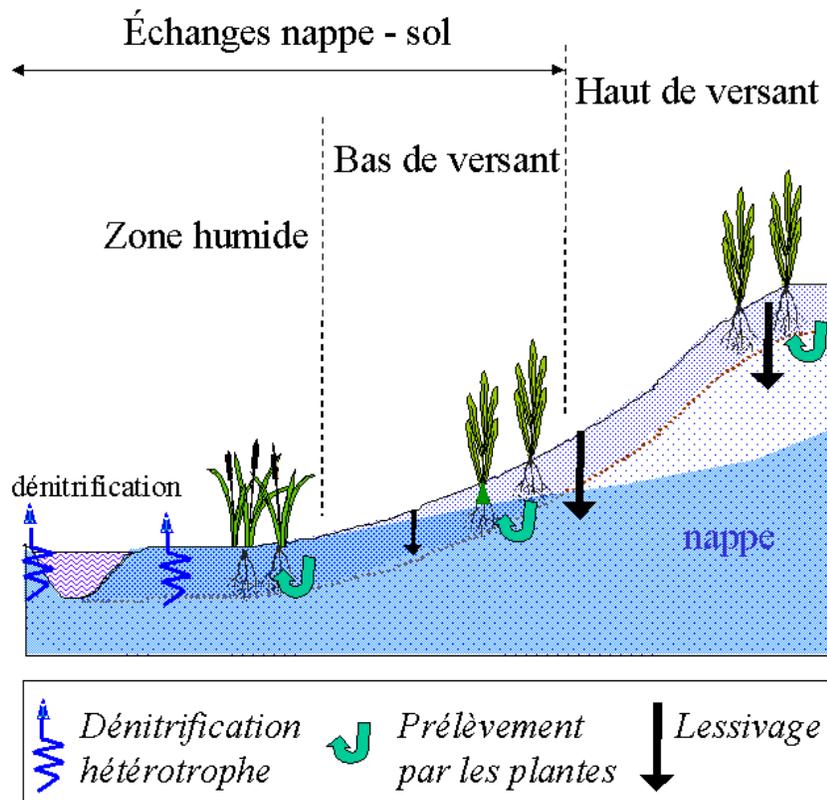


FIG. 1.8 – Chemins de l'eau et transformations d'azote associées dans un bassin versant sur socle.

1.4.4 Variations des teneurs en nitrate

Echelle interannuelle

Le développement de l'agriculture après la seconde guerre mondiale a été plus important et plus rapide en Bretagne que sur le reste du territoire français, avec une intensification particulière des productions (Cann, 1998). Les concentrations moyennes des rivières de Bretagne sont de l'ordre de 48 mg.L^{-1} , avec une augmentation moyenne annuelle de $1 \text{ mg.L}^{-1}\text{an}^{-1}$.

En terme de flux, la moyenne annuelle des flux sortants des bassins versants de Bretagne est estimée à 110 kT N.an^{-1} , avec une augmentation moyenne de 3.4 kT N.an^{-1} (soit un flux spécifique de $110 \text{ kg.km}^2.\text{an}^{-1}$) (Aurousseau, 2003). Aurousseau (2003) et Molénat et al. (2002) estiment que le flux d'azote annuel moyen ne représente qu'un dixième de la quantité stockée dans les sols et les altérites. La contribution majeure des nappes d'altérite à la formation des débits, couplée à ce constat de contamination confirme l'idée selon laquelle les temps d'inertie entre les entrées et les sorties des systèmes peuvent être très longs. Marjolet et al. (2002) montrent, à travers l'exemple du captage AEP de Bois Daniel (Finistère, France), l'influence des apports agricoles sur la qualité de l'eau : dans les années 50, les teneurs en nitrate avoisinaient 10 mg.L^{-1} , augmentant dans les années 70 jusqu'à des valeurs de 25 à 50 mg.L^{-1} , se stabilisant autour de 80 mg.L^{-1} jusqu'en 1993, où l'arrêt de l'activité agricole sur le bassin (suite à l'implantation d'un périmètre de protection), a vu en quelques années les teneurs en nitrate diminuer jusqu'à environ 40 mg.L^{-1} aujourd'hui.

Dynamique saisonnière

A l'image de la diversité des cycles saisonniers observés à l'échelle internationale, les variations saisonnières des teneurs en nitrate dans les bassins versants armoricains sont très variées (Tab. 1.2). L'occurrence de ces différents types de cycles ne semble liée ni à la superficie du bassin versant, ni à l'occupation du sol. Les résultats des mesures de concentrations en nitrate dans une vingtaine de rivières du bassin de la Vilaine est un bon exemple de la diversité des types de cycles. Pour la majorité des rivières, les cycles sont classiques (Flume, Yvel, Meu, Seiche) avec des amplitudes de variations pouvant aller du simple au double. La Lie, La Claie et l'Arz présentent des cycles intermédiaires avec des variations plus erratiques et des amplitudes plus faibles (SAGE-Vilaine, 2001). Watremez and Talbo (1999) ont établi une classification des types de variations saisonnières, en prenant en compte l'amplitude du cycle exprimée par le paramètre $(C_{max}-C_{min})/C_{max}$. Les auteurs montrent que la nature lithologique du matériau aquifère ne permet d'expliquer la totalité de la variabilité du paramètre d'amplitude : d'autres facteurs doivent être pris en compte tels la contribution du ruissellement et de l'écoulement souterrain.

Cycle	Bassin Versant	Surface (km ²)	Occupation du sol	Substratum	Référence
Classique	Kervidy (Morbihan)	5	Agricole (élevage, céréales)	Schistes briovériens	Cann (1998); Molénat (1999); Molénat et al. (2002)
	St Léger des Prés (amont) (Ille et Vilaine)	1	Elevage, céréales	Schiste	Bordenave et al. (2001)
	Kerrien (Finistère)	0,09	Prairies permanentes	Granite	Ruiz et al. (2002a,b)
	Coat-Timon (Finistère)	0,57	Prairies permanentes	Granite	Ruiz et al. (2002a,b)
	Stang Cau (Côtes d'Armor)	0,86	Prairies (71%), cultures (20%), friches (9%)	Granite	Alard et al. (2002)
Inverse	Kerbernez (Finistère)	0,1	Prairies permanentes	Granite	Ruiz et al. (2002a,b)
	St Léger des Prés (aval) (Ille et Vilaine)	1	Elevage, céréales	Schiste	Bordenave et al. (2001)
	Minran	50	Elevage	Granite	-
	Pouliou (Côtes d'Armor)	0,64	Prairies (50%), cultures (45%), friches (5%)	Granite	Alard et al. (2002)

TAB. 1.2 – Exemple de bassins versants **armoricains** présentant des cycles classiques (fortes teneurs pendant les périodes de fort drainage) ou inversés (fortes teneurs pendant les périodes de faible drainage) des teneurs en nitrate dans les rivières.

Relation évolution interannuelle - cycles saisonniers

Dans le cas de certains bassins versants, les évolutions interannuelles et les variations saisonnières des concentrations en nitrate semblent liées. L'exemple du captage superficiel de Rophemel confirme l'existence d'une telle relation, en montrant une augmentation croissante des teneurs en nitrate sur une période de 30 ans, et corrélativement une augmentation de l'amplitude des cycles saisonniers (Fig. 1.9). Cette relation n'est pas systématique, mais dans certains cas, elle confirme le fait que mieux caractériser les processus hydrologiques et hydrochimiques impliqués dans les variations saisonnières de concentrations en nitrate dans les rivières des bassins versants agricoles permet d'apporter des éléments de compréhension de l'évolution à long terme des teneurs en nitrate.

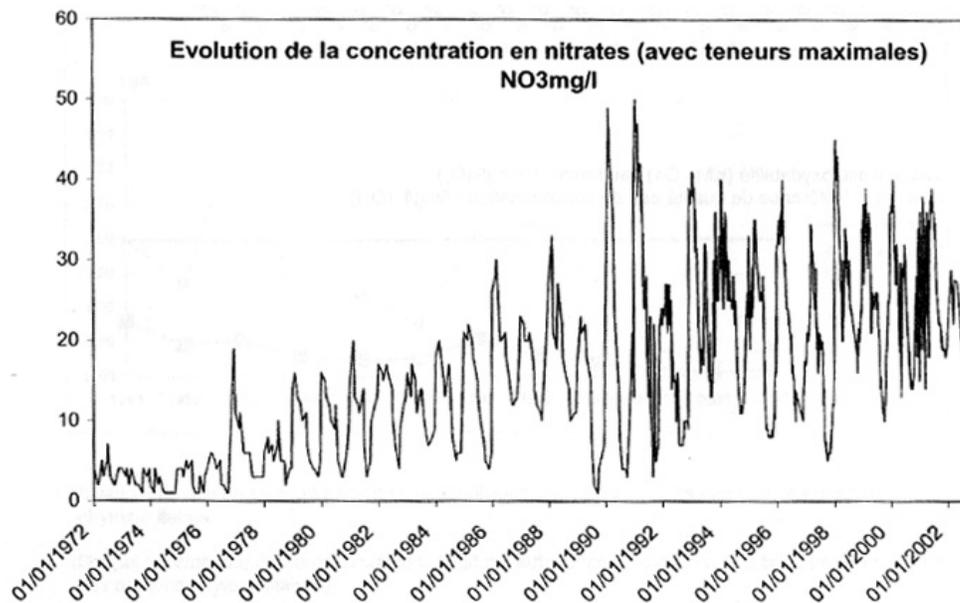


FIG. 1.9 – Evolution des teneurs en NO_3^- des 30 dernières années sur la retenue de Rophemel prélevée sur la Rance, Côtes d'Armor, France.

1.4.5 Variabilité climatique

La synthèse bibliographique de Reynolds and Edwards (1995) fait état de différents facteurs pouvant influencer les dynamiques saisonnières et interannuelles des teneurs en nitrate. Les auteurs montrent que le climat est un facteur susceptible de modifier significativement les cycles de concentrations en nitrate dans les eaux superficielles des bassins versants. De nombreux auteurs ont observé l'effet récurrent des périodes de sécheresse sur les concentrations en nitrate dans les rivières des bassins versants (Slack and Williams, 1985; Burt et al.,

1988). L'accentuation des processus d'évapotranspiration durant les périodes de sécheresse, ainsi qu'une minéralisation accrue conduisent à un effet de concentration de l'eau dans le sol, impliquant une augmentation des concentrations en solutés. Inversement, les années exceptionnellement pluvieuses, les teneurs en nitrate dans les rivières des bassins versants peuvent être modifiées par des processus de dilution. La figure 1.10 montre l'exemple de l'évolution des teneurs en nitrate dans la rivière du bassin versant du Coët-Dan durant trois années hydrologiques contrastées (Gruau et al., 2003). Les années 1999-2000, 2000-2001 et 2001-2002 peuvent être caractérisées comme étant respectivement moyenne, exceptionnellement pluvieuse et exceptionnellement sèche. L'effet de cette variabilité climatique se traduit par des modifications des variations de concentrations :

- le cycle saisonnier est classique en 1999-2000,
- le cycle saisonnier est classique en 2000-2001, avec une diminution des concentrations en mars, dues aux dilutions par les fortes pluies,
- le cycle est quasi inversé en 2001-2002.

Cette figure montre ainsi que la variabilité climatique peut jouer un rôle important dans les variations de concentrations en nitrate dans les rivières des bassins versants, et que ce paramètre doit être considéré.

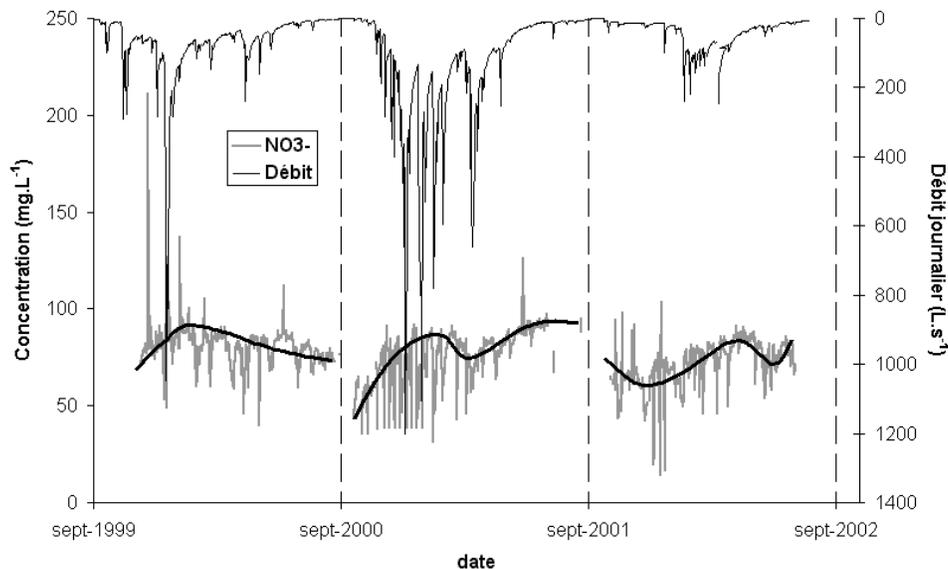


FIG. 1.10 – Teneurs en nitrate dans les eaux superficielles du bassin versant du Coët-Dan pour trois années hydrologiques contrastées. D'après Gruau et al. (2003).

1.4.6 Processus impliqués dans les variations de teneurs en nitrate dans les bassins versants armoricains

Les processus hydrologiques impliqués dans les variations saisonnières des teneurs en nitrate dans les rivières des bassins versants armoricains sont de type "transport-controlled" plus que "supply-limited". En effet, l'intensification de la production agricole a concouru à la constitution d'un stock d'azote non limitant à l'échelle de l'année hydrologique, dans les sols et dans les altérites.

Le schéma proposé par Molénat (1999) d'après l'étude du comportement hydrologique et hydrochimique du bassin versant du Coët-Dan considère que les altérites constituent le réservoir de stockage des nitrates : les concentrations y sont stables dans le temps, avec des valeurs moyennes de l'ordre de 80 mg.L^{-1} , pouvant atteindre 200 mg.L^{-1} par endroits. La charge hydraulique du réservoir nappe d'altérite est le paramètre de contrôle des flux de nitrate vers la rivière (Fig. 1.11) :

- **en période hivernale**, la charge hydraulique est maximale, les flux de nitrate proviennent essentiellement du réservoir nappe d'altérite,
- **en période estivale**, la charge hydraulique diminue, les flux de nitrate dans la rivière sont alors issus d'un mélange entre des eaux de la nappe d'altérite, fortement concentrées en nitrate, et des eaux pauvres en nitrate provenant du réservoir profond (schiste fissuré et fracturé, peu concentré en nitrate du fait de l'occurrence de processus de dénitrification par les bactéries autotrophes associées à la pyrite (Pauwels et al., 1998)) ou de la zone humide de fond de versant marquée par les processus de dénitrification hétérotrophe.

Une approche de modélisation des transferts d'eau et de nitrate sur ce même bassin versant a montré, comme évoqué précédemment dans un contexte international, que la forte inertie du système pouvait induire des temps de réponse du bassin à des changements de pratiques agricoles de l'ordre de plusieurs années (Molénat and Gascuel-Oudou, 2002). Les temps de réponse varient pour un même bassin en fonction de la position topographique (longueur du trajet d'une molécule d'eau ou de nitrate avant d'atteindre la sortie du système) et des propriétés hydrodynamiques (vitesses de circulation de l'eau dans le milieu) (Fig. 1.12). Néanmoins, ces résultats sont obtenus sans prendre en compte les hétérogénéités du milieu (en terme de vitesses de circulation et de distribution des teneurs en nitrate). Ils ne donnent par conséquent qu'une idée globale des temps de transfert dans les bassins versants.

Nous avons vu dans ce paragraphe que l'étude des processus de transfert de nitrate dans les bassins versants armoricains s'inscrivait clairement dans une problématique internationale. Les bassins versants armoricains constituent des systèmes où les battements de nappe sont tels

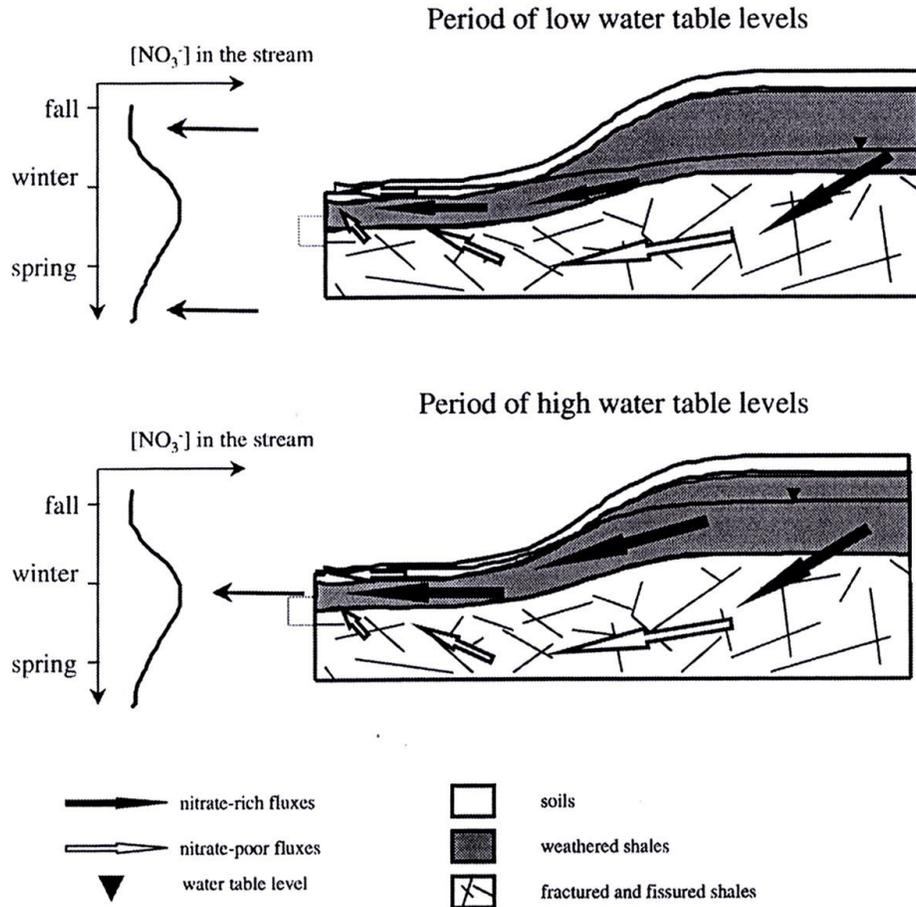


FIG. 1.11 – Schéma conceptuel des écoulements d'eau explicatif des variations saisonnières des teneurs en nitrate dans les eaux superficielles du bassin versant du Coët-Dan, Morbihan, France. D'après Molénat et al. (2002).

qu'ils contrôlent une part importante de la dynamique des variations de teneurs en nitrate dans les rivières. Le dernier exemple présenté montre l'utilité de l'outil de modélisation dans la quantification des processus. Néanmoins, de réelles questions restent en suspens, notamment sur le type de modèle à utiliser et sur le degré de généralisation des résultats obtenus, selon les années hydrologiques et les bassins versants. Ces questions seront évoquées dans la section suivante.

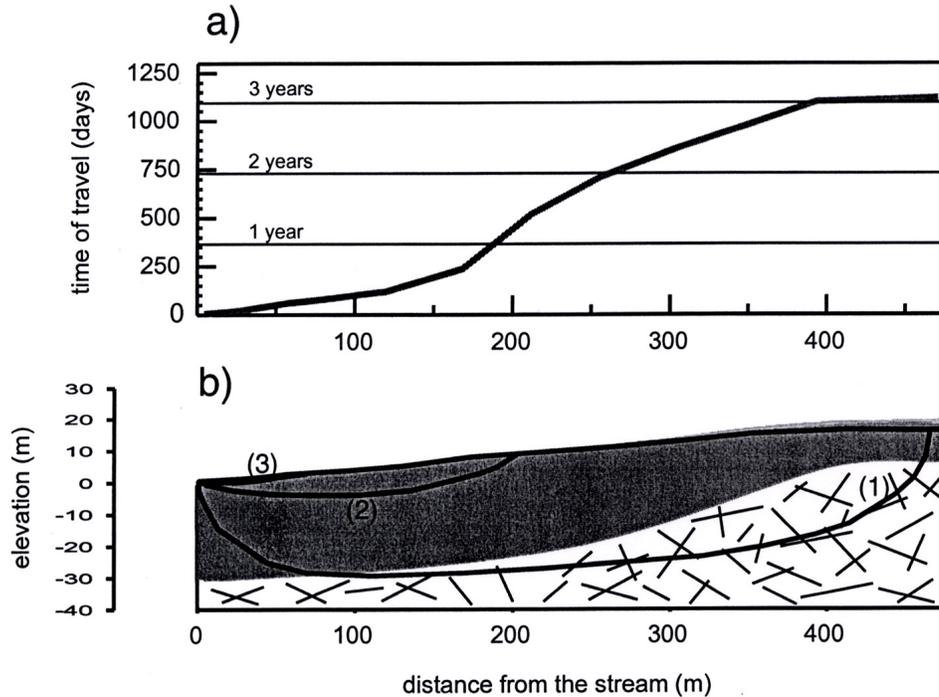


FIG. 1.12 – Relation entre temps de transfert et position dans le versant. D’après Molénat and Gascuel-Oudoux (2002).

1.5 Modélisation des flux d’eau et de nitrate dans les bassins versants

Les principaux objectifs de l’approche de modélisation hydrologique et hydrochimique consistent dans un premier temps à identifier des processus, afin de pouvoir quantifier et prédire les flux d’eau et d’azote dans les bassins versants. Dans un second temps, les modèles validés peuvent être utilisés pour tester des scénarii (changements d’occupation du sol ou de pratiques agricoles, changements climatiques).

Les modèles hydrologiques et de transformation d’azote dans les bassins versants utilisent des entrées et prédisent des sorties, utilisées pour le calage des modèles. La fonction de sortie (débits, fluctuations piézométriques, variations de concentration,...) est plus facilement mesurable, dans le cas de l’azote, à l’échelle du bassin versant, que la fonction d’entrée (recharge en eau et en azote).

Deux grands types de modèles sont classiquement utilisés : (1) les modèles globaux, dans lesquels le bassin versant est représenté par un ou des réservoirs et (2) les modèles spatialisés, dans lesquels le bassin versant est découpé en unités spatiales considérées comme homogènes.

L'objectif de recherche conditionne le type de modèle utilisé, ainsi que l'échelle temporelle et spatiale. L'acquisition d'information, ainsi que le degré de complexité et d'hétérogénéité sont d'autant plus importants que l'information est spatialisée. De nombreuses synthèses bibliographiques sur les modèles hydrologiques et de transformation d'azote ont déjà été réalisées (Ambroise, 1999; Lasserre, 1999; Beaujouan, 2001). L'objet des paragraphes suivants n'est pas de refaire une telle synthèse, mais de présenter rapidement les différents types de modèles hydrologiques et de transformations d'azote utilisés à l'échelle du bassin versant, selon des approches globales ou spatialisées. Les avantages et inconvénients des deux types d'approche seront également discutés.

1.5.1 Approche globale

Les modèles hydrologiques globaux développés à une échelle annuelle ou pluri-annuelle ont largement été utilisés pour étudier les variations saisonnières de débits ou de concentrations en solutés dans les rivières des bassins versants (Johnson et al., 1969; Wittenberg and Sivapalan, 1999; Chen et al., 2002; Ruiz et al., 2002b). Les bassins versants sont classiquement représentés par un ou plusieurs réservoirs, caractérisés par des dynamiques d'écoulement différentes, permettant de reproduire à la fois les forts débits hivernaux et les étiages estivaux. Ce type de modèle hydrologique peut être facilement couplé à un modèle hydrochimique, en attribuant à chaque réservoir une concentration en soluté. La concentration de la rivière résulte alors du mélange des différents réservoirs, en proportions variables ou non, dans le temps et dans l'espace. L'hypothèse simplificatrice de concentration constante à l'intérieur de chaque réservoir est souvent rencontrée dans ce type de modèle.

Les modèles de type *End-Member Mixing Analysis (EMMA)* (Christophersen and Hooper, 1992), longtemps utilisés dans les bassins versants forestiers pour l'étude des processus d'acidification, dérivent de la méthode de décomposition d'hydrogrammes de crues, et se limitent à l'échelle de la crue. Dans le cadre de bassins versants agricoles, Durand and Juan-Torres (1996) montrent que l'application de modèles de type *EMMA* peut contribuer à la connaissance des processus hydrologiques, à condition que l'application se fasse sur une courte échelle temporelle en respectant l'hypothèse de stationnarité à l'intérieur de chaque compartiment.

1.5.2 Approche spatialisée

L'étude des processus hydrologiques et hydrochimiques impliqués dans le transfert des solutés dans les bassins versants s'appuie sur le développement de modèles plus complexes, contraints spatialement en fonction du degré de connaissance. Des approches de modélisation distribuée permettent alors d'intégrer l'information acquise. Les approches spatialisées peuvent

être développées à partir d'une grande diversité de modèles conceptuels (i.e *TNT* de Beaujouan et al. (2001), *INCA* de Whitehead et al. (1998) ou encore *CEQUEAU-ORSTOM* de Girard et al. (1972)) ou mécanistes (i.e. *MODFLOW/MT3D* de McDonalds and Harbaugh (1988); Zheng and Wang (1990) ou *MARTHE* de Thiery (1990)). Du fait de la complexité et de la diversité des processus abordés, les études hydrologiques et hydrochimiques par approche de modélisation spatialisée sont généralement conduites par couplages de modèles spécifiques. Dupuy (1997), Lasserre et al. (1999), Molénat (1999) et Conan (2003) simulent le transfert des nitrates dans les eaux du sol et de la nappe en couplant successivement plusieurs modèles :

- un modèle de transformation d'azote et de transfert de l'eau et des nitrates dans la zone non saturée (i.e *Agriflux*, *SWAT*, *Burns*) calcule les entrées en terme d'eau et de nitrate,
- un modèle de circulation de l'eau en zone saturée (i.e *MODFLOW*, *MARTHE*) calcule la distribution des charges piézométriques,
- un modèle de transport de contaminants (i.e *MT3D* (Zheng and Wang, 1990)) calcule la distribution des concentrations dans la nappe et les exportations de nitrate.

1.5.3 Discussion sur les types d'approches de modélisation

L'objectif recherché, les données disponibles, les processus pris en compte et le milieu étudié sont autant de critères guidant vers tel ou tel type de modèle (Ambroise, 1999).

Dans le cas d'un modèle global, concevoir un ou plusieurs réservoirs pour modéliser les dynamiques hydrologiques et hydrochimiques des eaux superficielles n'apporte pas d'indications sur la caractérisation du milieu physique. Une telle approche ne peut suffire pour répondre à des questions sur la localisation topographique, la nature géologique, l'agencement physique (superposition, imbrication,...) des réservoirs.

Dans le cas d'un modèle spatialisé, la distribution de la fonction d'entrée et/ou des paramètres du modèle apporte une information supplémentaire sur la localisation des réservoirs, et sur l'étendue spatiale des processus. Néanmoins, les résultats obtenus par approche de modélisation spatialisée dépendent fortement de la densité du niveau de connaissance des paramètres du modèle (densité des mesures).

Il est classique qu'un modèle hydrologique se trouve associé à un contexte particulier et ne fonctionne bien qu'en relation avec les hypothèses du modèle. L'exemple de *TOPMODEL* (Beven and Kirkby, 1979), construit par une approche de modélisation spatialisée basée sur l'indice de topographie, a permis de reproduire correctement le fonctionnement hydrologique (extension des surfaces saturées et hydrogrammes) du petit bassin versant granitique du Ringelbach (Ambroise et al., 1996). En revanche, Molénat et al. (2003) montre que l'hypothèse

simplificatrice de transmissivité uniforme utilisée dans *TOPMODEL* est insuffisante pour reproduire correctement la dynamique des fluctuations piézométriques simultanément à l'amont et à l'aval des bassins versants sur socle. Ces auteurs montrent qu'un modèle diffusif, calculant à chaque pas de temps les gradients hydrauliques, améliore nettement la simulation des battements de nappe en tout point du bassin. Le contexte physique est donc déterminant dans les hypothèses du modèle.

La démarche de modélisation, qu'elle soit globale ou spatialisée, nécessite de faire de nombreuses simplifications et approximations par rapport à une réalité que l'on ne connaît pas. Tenant compte de ses simplifications, la modélisation permet de tester des hypothèses de fonctionnement hydrologique et hydrochimique et d'évaluer l'incidence de la variabilité des paramètres du modèle sur la fonction de sortie.

1.6 Conclusion du chapitre

Plusieurs points ressortent de la revue bibliographique de ce chapitre. Dans un premier temps, nous avons pu voir que les signatures chimiques des rivières des bassins versants présentaient une grande diversité :

- Les évolutions pluri-annuelles semblent globalement liées à l'occupation du sol. Les niveaux de concentrations sont fortement contrastés entre des bassins versants forestiers et agricoles, et également pour des bassins versants agricoles, marqués par des pratiques culturales différentes (exemple de l'agriculture conventionnelle et de l'agriculture biologique).
- Les variations saisonnières sont très différentes selon les bassins versants. Si l'occupation du sol conditionne le niveau de base des concentrations, le type de variations (cycles classiques, inversés, intermédiaires) ne semble fonction ni de l'occupation du sol, ni de la nature lithologique de la roche, ni de la superficie des bassins versants.

Plusieurs auteurs se sont attachés à émettre des hypothèses permettant d'expliquer ces variations saisonnières. Deux grands types de processus ont été identifiés : les processus de type *supply-limited* quand la quantité d'azote dans le sol est le facteur limitant à l'échelle d'une année hydrologique et les processus de type *transport-controlled*, quand la quantité d'azote n'est pas limitante à l'échelle de l'année hydrologique. Dans le cas des bassins versants armoricains, les processus impliqués dans les variations saisonnières des teneurs en nitrate sont principalement de type *transport-controlled*, puisque la quantité de nitrate dans le sol et les altérites n'est pas limitante à l'échelle de l'année hydrologique. La plupart des processus (de

type physique, chimique ou biologique) intervenant dans le contrôle des variations saisonnières ont été identifiés. Néanmoins, leur contribution dans le temps et dans l'espace reste encore incertaine. De même, l'importance relative des différents processus est peu renseignée. Ainsi, deux bassins versants situés dans un même contexte physique peuvent présenter des réponses complètement différentes.

Les objectifs de ce travail de thèse s'appuient sur ce constat d'un manque de connaissance dans la compréhension des processus hydrologiques et hydrochimiques impliqués dans le transfert des nitrates. Ce premier chapitre a montré la nécessité de comprendre comment interagissent les processus de transfert au sein des bassins versants et quels sont les paramètres qui contrôlent ces processus. Dans le cadre de ces objectifs, nous avons choisi de travailler sur des bassins versants élémentaires, sur socle granitique, dans un contexte d'agriculture intensive. Deux bassins versants voisins, situés dans le Finistère Sud, ont été choisis pour le contraste de signature chimique qui les caractérise :

- les variations saisonnières de l'un sont marquées par un cycle saisonnier classique, avec une tendance inter-annuelle à l'augmentation,
- les variations saisonnières de l'autre sont marquées par une inversion du cycle certaines années, avec une tendance inter-annuelle à la baisse.

Se basant sur la connaissance des pratiques agricoles, notre objectif est de mettre en évidence, par le biais d'une approche expérimentale de terrain et de modélisation, les relations entre les variations de teneurs en nitrate (saisonnières et inter-annuelles) et les caractéristiques physiques et chimiques du milieu.

Chapitre 2

Description du site, matériels et méthodes

2.1 Introduction

Ce chapitre décrit les bassins versants de Kerbernez et Kerrien, choisis pour leur contraste de signature chimique. Nous présenterons les matériels et méthodes utilisés pour mener à bien l'étude hydrologique et hydrochimique. La période de suivi comprend deux années hydrologiques : l'année 2000-2001, que nous noterons A, et l'année 2001-2002, que nous noterons B dans la suite de ce manuscrit.

2.2 Description du site de Kerbernez

Le site de Kerbernez se situe dans la partie sud-ouest de la Bretagne (47°57'N-4°8'W, 2347.35N - 117.52E), sur la commune de Plomelin (Finistère), à 10 km au sud de la ville de Quimper (Fig. 2.1 et 2.2). Il est composé de six bassins versants d'ordre 1 (Nead Meur, Pont Lenn, Coat Timon, Kerbernez, Kerrien et Gerveur) et un bassin versant d'ordre 2 (Le Puits), sur une superficie totale de 128 ha. Le fleuve Odet constitue, 10 km en amont de son embouchure, l'exutoire principal des ruisseaux des bassins versants du site de Kerbernez. La topographie du site suit une inclinaison ouest-est. Le point culminant est à une altitude de 55 m, les exutoires s'élèvent à environ 10 m au-dessus du niveau de la mer. Avec une moyenne de 7%, les pentes peuvent être localement fortes (>15%).

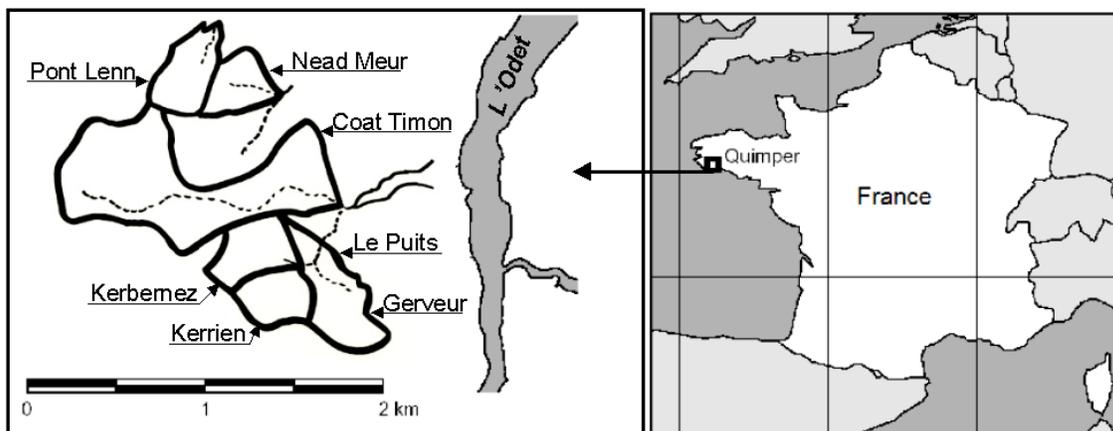


FIG. 2.1 – Situation géographique des bassins versants du site de Kerbernez.

2.2.1 Contexte climatique

Une station météorologique, gérée par l'INRA, est installée à l'entrée du site de Kerbernez et permet un enregistrement continu des précipitations, des températures minimales et maxi-



FIG. 2.2 – Photographie aérienne du site de Kerbernez.

males et des paramètres permettant de calculer l'évapotranspiration potentielle (températures moyennes de l'air et du sol, humidité relative, radiation solaire et vitesse du vent).

Contexte global

Le contexte climatique de l'ouest de la Bretagne est marqué par la forte influence de la mer. Les cumuls de précipitations, enregistrés à la station météorologique du site de Kerbernez, varient entre 820 mm pour l'année 1991-1992 et 1760 mm pour l'année 2000-2001 (Fig. 2.3). L'évapotranspiration, calculée d'après la formule de Penman est relativement constante, avoisinant 600 à 700 mm. La forte variabilité temporelle de la pluie et la stabilité de l'évapotranspiration conduisent à envisager des valeurs de pluie efficace annuelle (P-ETP) très

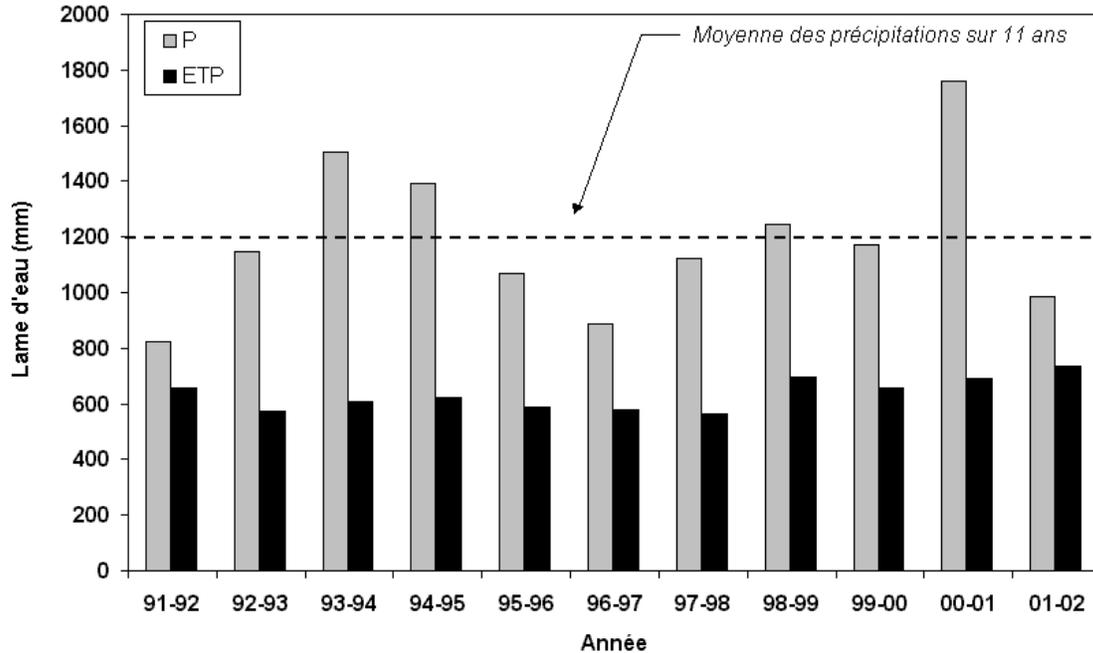


FIG. 2.3 – Cumuls annuels de précipitation (P) et d'évapotranspiration potentielle (ETP). La moyenne des précipitations calculée sur une période de 11 ans est représentée par une ligne en pointillés.

variables selon les années. La recharge à la nappe est donc largement influencée par la pluviosité annuelle, très variable.

Les températures moyennes mensuelles présentent une faible amplitude de variation annuelle : elles sont minimales en janvier ($7,3^{\circ}\text{C}$) et maximales en août ($18,1^{\circ}\text{C}$) (Fig. 2.4).

Période de suivi

Les données météorologiques mesurées pendant la période de suivi hydrologique et hydrochimique indiquent de fortes différences de cumuls annuels de précipitations (Fig. 2.3) et de fréquence d'événements pluvieux (Fig. 2.5). Le cumul pluviométrique de l'année A atteint 1760 mm, contre 986 mm pour l'année B. L'année A est caractérisée par 67% d'événements de 10 à 20 mm, contre seulement 36% pour l'année B. De plus, l'année A n'a connu que 15% de journées non pluvieuses, alors que l'année B en a connu près de 55%. Le contraste entre les deux années de suivi s'exprime également par la recharge estimée par le calcul de $P-ETP$ (considérant en prime abord que l'évapotranspiration réelle est égale à l'évapotranspiration potentielle) : celle de l'année A est proche de 1200 mm, alors que celle de l'année B ne dépasse

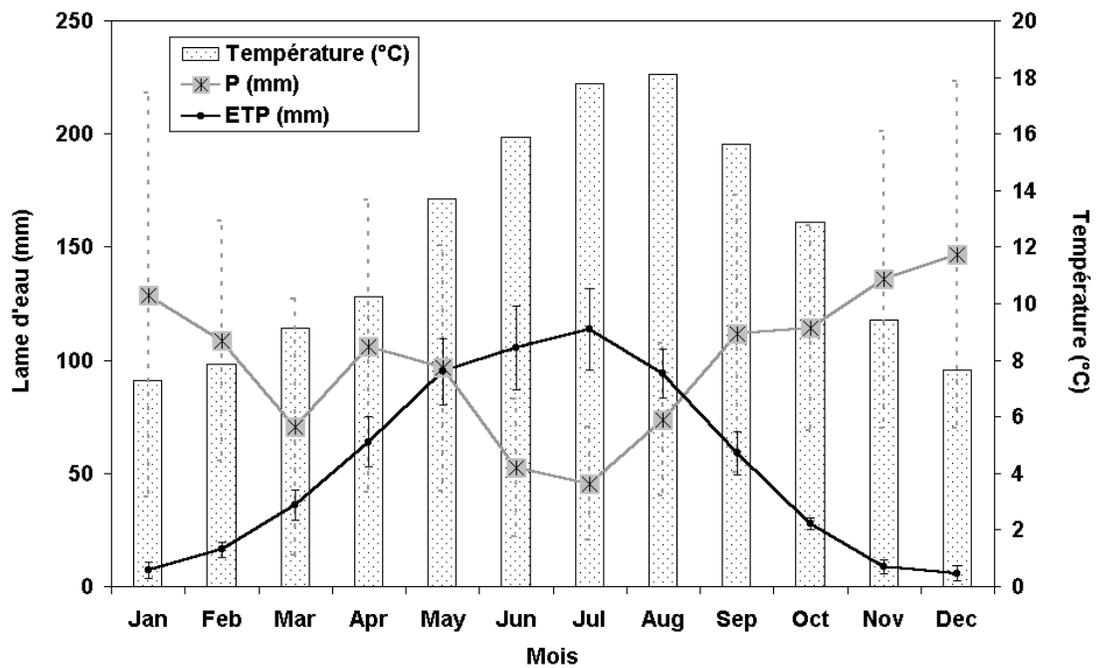


FIG. 2.4 – Moyennes mensuelles et écart-types des précipitations (P), de l'évapotranspiration potentielle (ETP) et des températures de l'air sur la période 1991-2002.

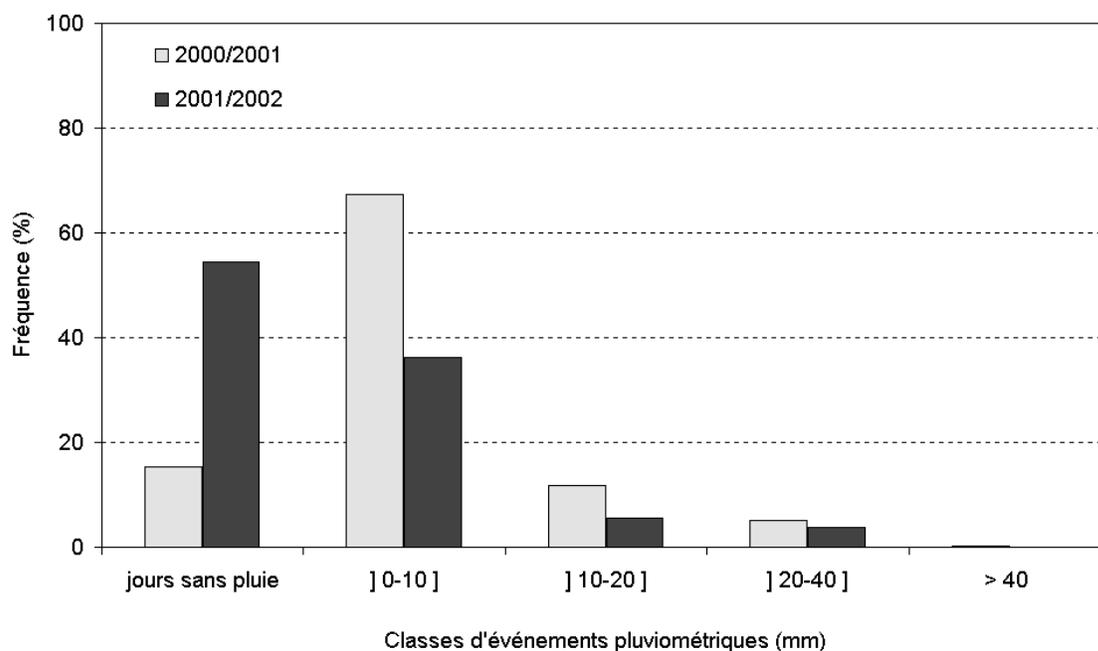


FIG. 2.5 – Fréquence des événements pluviométriques pour les années hydrologiques A (2000-2001) et B (2001-2002).

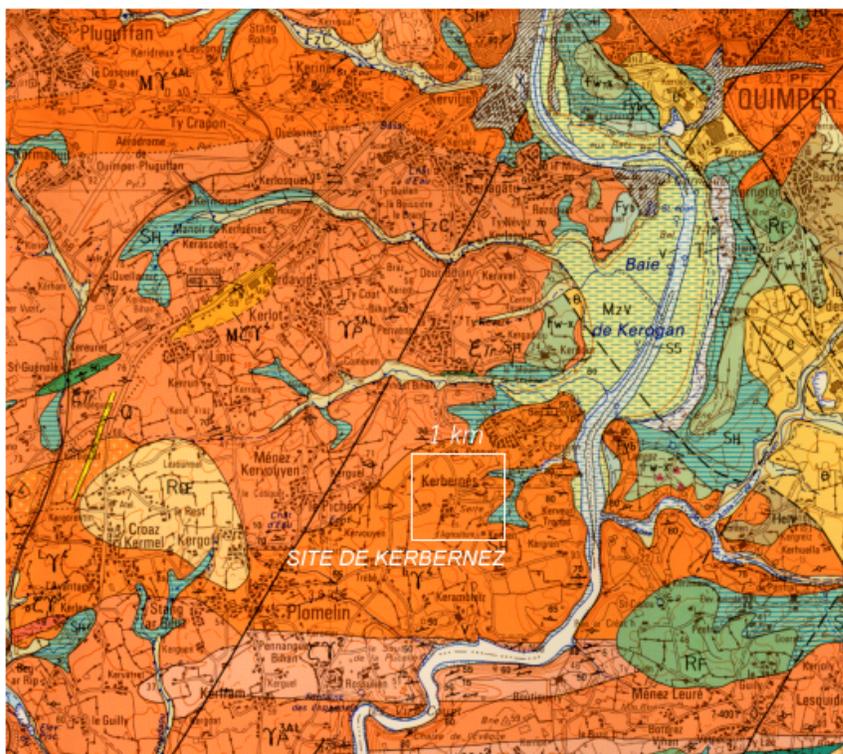
pas 400 mm (Fig. 2.3).

2.2.2 Géologie

Les bassins versants du site de Kerbernez reposent sur la leucogranodiorite de Plomelin (Fig. 2.6) (Béhenec et al., 1999). Elle forme un massif encaissé dans le granite de Pluguffan. La leucogranodiorite de Plomelin est de texture moyenne à grossière, homogène, de teinte beige à pigmentation rouille lorsqu'elle est altérée. Elle est en moyenne composée de 40% de quartz, 50% de feldspaths (albite-oligoclase, microcline) et 10% de micas (biotite, muscovite). Le substrat granitique est recouvert d'une couche d'altération, de granulométrie relativement grossière, de plusieurs dizaines de mètres d'épaisseur. Des formations périglaciaires de versant affleurent également dans les zones aval, les plus proches du fleuve Odet.

2.2.3 Couverture pédologique

La reconnaissance des sols sur les bassins versants du site de Kerbernez a été réalisée en 1991 par des sondages à la tarière (Nicolas, 1991), et complétée par les mesures effectuées dans le cadre de la thèse de Lamandé (2003).



FORMATIONS SUPERFICIELLES QUATERNAIRES

- X Remblais : formations anthropiques
- Dépôts fluvio-marins et marins**
- Dz Dune flandrienne
- Mzv Formation vaseuse des slikkes et des schorres
- MzS Plage sableuse
- Mx3 Plage ancienne pléistocène
- Dépôts fluviaux et lacustres**
- Lz Formations lacustres
- T Tourbes holocènes
- FzC Alluvions et colluvions holocènes
- Fyb Alluvions anciennes de basse terrasse
- Fw-x Alluvions anciennes de moyenne terrasse
- RF Nappes alluviales des plateaux et de la haute terrasse

- Formations périglaciaires**
- Rœ Formations résiduelles des plateaux
- Sh Formations périglaciaires de versant

- Epanchages complexes**
- HeIV Epanchages complexes remaniant les formations tertiaires et plio-quaternaires

- FORMATIONS SEDIMENTAIRES Paléogène**
- e Argiles, sables, sables argileux, galets (Eocène)
- ▲ Grès ladères et poudingues silicifiés

- Paléozoïque (carbonifère)**
- hs Conglomérats, grès, siltites, lignite

- FILONS - DYKES**
- Q Filons de quartz laiteux

- ELEMENTS STRUCTURAUX**
- 1 - Contour géologique observé
- 2 - Contour géologique masqué
- 3 - Contour géologique progressif
- 4 - Faille ou contact anormal observé
- 5 - Faille ou contact anormal masqué ou supposé
- 6 - Chevauchement

DOMAINE MERIDIONAL

- Lγ^{4AL} Faciès fin leucocrate
- γ^{2AL} Faciès grossier
- Mγ⁴ Orthogneiss migmatitique de Kemper
- Mγ^{4AL} Granodiorite anatectique de Quimper
- Mγ⁴ Faciès migmatitique
- Lγ⁶ Leucogranodiorite de Plomelin
- δx Amphibolites de Koad-Konk
- myε Micaschistes mylonitiques de Kerangall
- pCM Paragneiss migmatitiques du Mur
- Mγ⁴ Orthogneiss migmatitiques de Ty-Lipig
- γ^{3AL} Granite de Pluguffan

DOMAINE MERIDIONAL (suite)

- γ³ Faciès fin
- γ³ Faciès oeilé
- γ⁵ Faciès leptynitique
- γ³ Faciès oeilé
- γ² Orthogneiss de Nizon-Kemperlé

Enclaves du granite de Pluguffan

FIG. 2.6 – Extrait de la carte géologique de Quimper (Feuille 1/50000) incluant la zone d'étude. D'après Béhenec et al. (1999)

Classes de sols	Kerbernez	Kerrien
Epaisseur <40 cm	0.30	0.60
40-50 cm	0.20	0.10
50-60 cm	0.20	0.10
60-70 cm	0.10	0.10
70-80 cm	0.10	0.10
80-90 cm	0.05	0.00
90-100 cm	0.05	0.00
> 100 cm	0.00	0.00
Total	1.00	1.00
Moyenne	58.5 cm	50 cm

TAB. 2.1 – Répartition des classes d'épaisseur de sols dans les bassins de Kerbernez et Kerrien

Des sols bruns acides, brun-jaune, de texture sablo-limoneuse sont présents sur les crêtes et dans les versants. Les sols des versants sont riches en matière organique (2 à 4 %) jusqu'à 40 cm. Les sols hydromorphes sont présents dans les zones de bas-fond. Les 15 premiers centimètres présentent de nombreuses taches rouilles, et une forte teneur en matière organique (de l'ordre de 5%). Un horizon blanchi, sablo-argileux et compact termine le profil de sol.

La profondeur des sols varie entre 30 et 110 cm, avec une moyenne de l'ordre de 60 cm pour le bassin versant de Kerbernez, 50 cm pour le bassin versant de Kerrien (Tab. 2.1, Fig. 2.7). La conductivité hydraulique du sol à des potentiels proches de la saturation ($h=0.05$ kPa) a été estimée par infiltrométrie autour de 10^1 à 10^2 mm.h⁻¹ (soit 3.10^{-6} à 3.10^{-5} m.s⁻¹) par Lamandé (2003).

2.3 Caractéristiques des bassins versants de Kerbernez et Kerrien

Dans le cadre de l'étude des processus hydrologiques impliqués dans les variations saisonnières des teneurs en nitrate, les bassins versants de Kerbernez (12 ha) et Kerrien (9,5 ha) ont été sélectionnés parmi les six bassins du site pour le contraste de signature chimique qui les caractérise : le bassin versant de Kerrien est marqué par un cycle saisonnier présentant de fortes concentrations en nitrate pendant les périodes de fort drainage, alors que le bassin de Kerbernez est marqué de manière variable selon les années par une inversion du cycle de

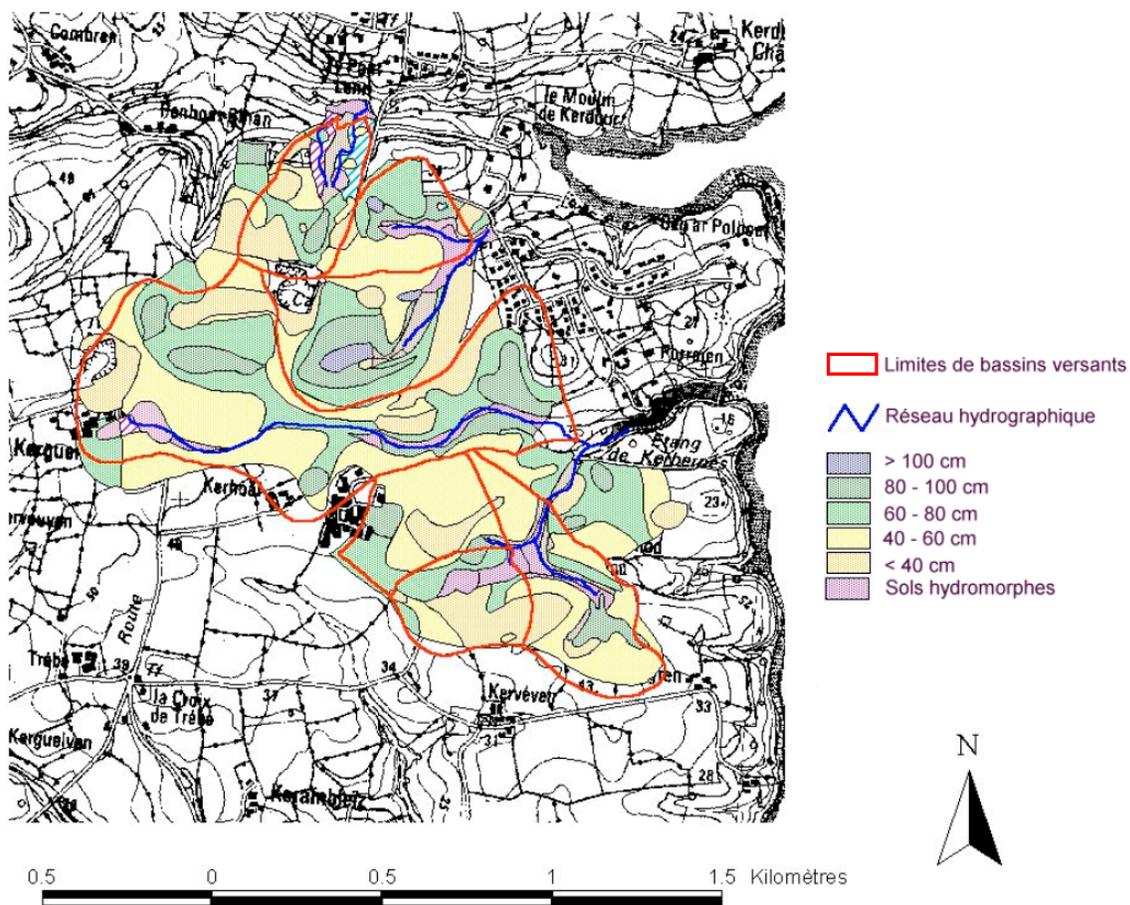


FIG. 2.7 – Carte des profondeurs de sols des bassins versants du site de Kerbernez.

	Kerbernez	Kerrien
Pente amont (%)	4,4	14,1
Pente aval (%)	7,7	4,6
Pente globale (%)	5,9	10,6
Longueur du lit de la rivière (m)	95	190
Pente de la rivière (%)	6,9	3,4

TAB. 2.2 – *Caractéristiques physiographiques des bassins versants de Kerbernez et Kerrien.*

concentration en nitrate (fortes concentrations pendant les périodes de faible drainage). Il s'agit de deux sous-bassins versants adjacents de superficie similaire, appartenant au bassin versant du Puits (40 ha).

2.3.1 Topographie

Le relevé topographique des sous-bassins versants de Kerbernez et Kerrien a été réalisé en mars 2001 par mesure au théodolite, selon un pas de 20 m dans les parties amont et 5 m dans les zones proches des rivières (Fig. 2.8). L'altitude maximale est de 40 m, les exutoires s'élevant à une altitude de 12,5 m pour le bassin versant de Kerbernez et 14,5 m pour le bassin versant de Kerrien. Les bassins versants de Kerbernez et Kerrien sont marqués par des caractéristiques physiographiques différentes (Tableau 2.2). Les pentes du bassin versant de Kerbernez sont relativement douces à l'amont et à l'aval, le bassin versant de Kerrien étant marqué par des pentes trois fois plus fortes à l'amont qu'à l'aval. La surface topographique du bassin versant de Kerbernez peut donc être représentée par une forme convexo-concave, contrairement au bassin versant de Kerrien pour lequel la surface topographique est nettement concave. Les faibles pentes à l'aval du bassin versant de Kerrien coïncident globalement avec les limites de la zone humide nettement plus étendue que sur le bassin versant de Kerbernez. Le réseau hydrographique des deux bassins versants est également marqué par des différences. La rivière du bassin versant de Kerrien est deux fois plus longue, avec une pente deux fois plus faible que la rivière du bassin versant de Kerbernez.

Les deux bassins versants étant de superficies similaires, de telles différences de pentes topographiques et de réseau hydrographique sont susceptibles d'influencer de manière conséquente les écoulements d'eau dans les bassins :

- l'alimentation latérale de la rivière du bassin versant de Kerrien pourrait être plus importante, du fait de la plus grande longueur de réseau hydrographique sur ce bassin,
- les apports profonds dans la rivière du bassin versant de Kerbernez pourraient être plus

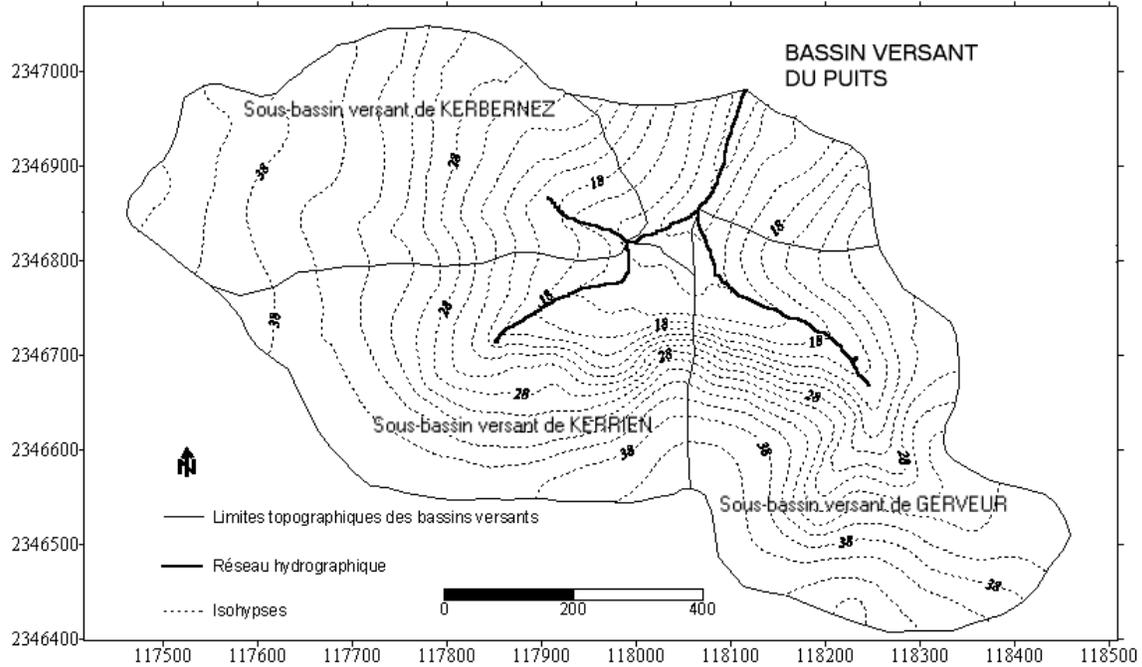


FIG. 2.8 – Carte topographique du bassin versant du Puits et des trois sous-bassins versants de Kerbernez, Kerrien et Gerveur.

- importants, du fait de la plus faible altitude de l'exutoire sur ce bassin,
- la dynamique de variations des débits devrait être plus importante pour le bassin versant de Kerrien, du fait des pentes plus marquées sur ce bassin.

2.3.2 Estimation de la recharge à la nappe

L'estimation de la recharge à la nappe peut se faire par application d'un modèle de type Burns (1974), considérant le sol comme une succession de réservoirs, dans lesquels le déficit initial contrôle la quantité d'eau infiltrée ou évaporée. L'applicabilité d'un tel type de modèle à l'échelle du bassin versant a été vérifiée par Addiscott and Mirza (1998). La quantité annuelle d'eau de recharge de la nappe est calculée en prenant en compte les profondeurs moyennes des sols (Tab. 2.1) et la capacité de rétention moyenne des sols (estimée en premier abord à 100 mm), en faisant l'hypothèse que l'intensité des pluies est toujours inférieure à l'infiltrabilité, en négligeant les remontées capillaires et en considérant que l'évapotranspiration réelle est égale à l'évapotranspiration potentielle (Ruiz et al., 2002a). Le modèle de Burns (1974) appliqué aux bassins versants de Kerbernez et Kerrien fait intervenir différentes couches de sol. Le terme P-ETP est calculé chaque jour, puis comparé au déficit initial de la première couche de sol : la différence entre le déficit initial et le terme P-ETP conditionne l'infiltration dans la couche

Année	Kerbernez	Kerrien
1993-1994	1009	1022
1994-1995	878	891
1995-1996	607	619
1996-1997	356	369
1997-1998	676	689
1998-1999	723	734
1999-2000	601	614
2000-2001	1234	1247
2001-2002	378	398
moyenne	718	731
écart-type	285	284

TAB. 2.3 – Estimation de la quantité d'eau de recharge de la nappe (mm) par application d'un modèle de Burns (1974), pour la période 1993 à 2002, pour les bassins versants de Kerbernez et Kerrien

de sol sus-jacente ou l'augmentation du déficit initial (éq. 2.1). La quantité d'eau de recharge de nappe est la somme des flux sortants de la dernière couche de sol.

$$\begin{aligned}
 & \text{Si } P_i - ETP_i < D_i \\
 & \text{alors } D_{i+1} = D_i - (P_i - ETP_i) \\
 & \text{sinon } I_i = P_i - ETP_i
 \end{aligned} \tag{2.1}$$

avec P_i = pluie du jour i , ETP_i = évapotranspiration potentielle du jour i , D_i = déficit du jour i et I_i = infiltration du jour i dans la couche de sol sus-jacente.

Les résultats obtenus (Tab. 2.3) montrent que la quantité d'eau de recharge de nappe calculée par le modèle varie énormément en fonction de la pluviosité annuelle. La recharge minimale est observée pour les années hydrologiques 1996-1997 et 2001-2002, avec une valeur de l'ordre de 350 mm. La recharge maximale (proche de 1200 mm) est observée pour l'année hydrologique 2000-2001. Les quantités d'eau de recharge de nappe sont similaires pour les deux bassins versants : les profondeurs de sol ne sont donc pas déterminantes dans l'estimation de la recharge annuelle.

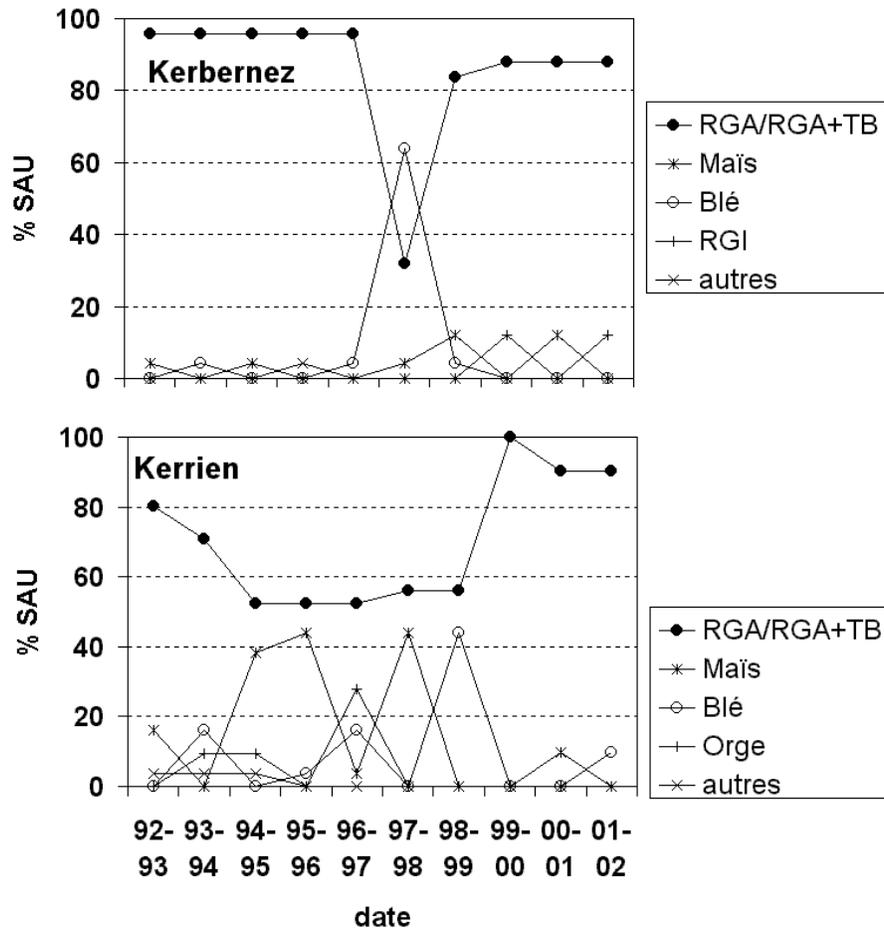


FIG. 2.9 – Evolution de l'assolement sur les bassins versants de Kerbernez et Kerrien. RGA = Ray-Grass Anglais, TB = Trèfle Blanc, RGI = Ray-Grass Italien.

2.3.3 Occupation du sol

L'occupation du sol sur les bassins versants du site de Kerbernez est principalement agricole, les zones non agricoles étant constituées de bâtiments, routes, chemins et de zones boisées. Les parcelles des bassins versants de Kerbernez et Kerrien sont contenues sur deux exploitations agricoles. Deux types d'agriculture y sont identifiés : une agriculture à petite structure, peu intensive et des exploitations en poly-élevage (Abiven, 2000). La surface agricole utile (SAU) est de 39% pour le bassin versant de Kerbernez et 85% pour le bassin versant de Kerrien. La pépinière du bassin versant de Kerbernez (non comptée dans le calcul de la SAU) explique l'écart de SAU entre les deux bassins. L'évolution de l'assolement sur les bassins versants de Kerbernez et Kerrien est présentée sur la figure 2.9. La comparaison des différentes années montre que l'évolution de l'occupation du sol est peu marquée, principalement pour le bassin versant de Kerbernez, où la culture de Ray-Grass Anglais (RGA) est chaque année supérieure à 80%, hormis pour l'année 1997. Pour les deux bassins versants, les cultures complémentaires sont principalement constituées de rotations maïs-céréales.

2.3.4 Bilans agronomiques

Une étude détaillée des pratiques agricoles est menée sur le site de Kerbernez depuis 1993, un des objectifs étant de calculer des bilans azotés à l'échelle de la parcelle. Les données relatives aux systèmes de culture (itinéraires techniques et successions culturales) sont renseignées. L'enregistrement des pratiques agricoles comprend également les données concernant les apports de fertilisants chimiques, d'engrais organiques (fumiers, lisiers), la proportion de légumineuses dans les pâtures, le nombre d'animaux (vaches, génisses), le temps passé par les animaux sur les parcelles, les rendements des cultures. Les tableaux 2.4 et 2.5 présentent le bilan des apports effectués sur les bassins versants de Kerbernez et Kerrien, en terme de type de produit apporté et de quantité apportée. La fertilisation minérale est essentiellement constituée d'ammonitrate (NH_4NO_3 , N=33.5%). Les apports de fertilisants organiques sous forme de lisiers de porc sont systématiques pour les deux bassins versants.

Apport	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	moy./Ha
Ammonitrate (kg)	1000	1200	1350	1560	1650	1700	1500	1040	1760	113 kg
NPK (14-3-30) (kg)	300	0	0	700	350	0	0	0	0	12 kg
NPK (14-30-8) (kg)	0	0	100	100	100	100	0	0	0	4 kg
NPK (15-0-30) (kg)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0 kg
NPK (15-3-30) (kg)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0 kg
NPK (15-10-20) (kg)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0 kg
Urée (kg)	0	0	0	0	0	0	0	150	100	2 kg
NP (18-46) (kg)	0	0	0	0	0	0	0	0	120	1 kg
(NH ₄) ₂ SO ₄ (kg)	0	0	0	0	300	0	0	0	0	3 kg
Total	1300	1200	1450	2360	2400	1800	1500	1190	1980	135 kg
KCl (kg)	0	0	0	200	300	0	500	400	0	12 kg
Lisiers (m ³)	26	34	71	10	13	32	20	20	47	2 m ³
Fumiers (m ³)	0	0	0	0	30	19	0	30	0	1 m ³
Autres	-	-	Chaux	-	-	-	-	-	-	-

TAB. 2.4 – Synthèse des apports agricoles sur le bassin versant de Kerbernez de 1993 à 2001

Apport	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	moy./Ha
Ammonitrate (kg)	2530	1900	1400	1450	1090	1440	1320	1250	1280	160 kg
NPK (14-3-30) (kg)	300	0	0	0	0	0	0	0	0	4 kg
NPK (14-30-8) (kg)	0	0	100	0	100	100	0	0	0	4 kg
NPK (15-0-30) (kg)	0	0	200	0	0	0	0	0	0	2 kg
NPK (15-3-30) (kg)	0	0	0	700	0	0	0	0	0	8 kg
NPK (15-10-20) (kg)	0	0	0	300	0	0	0	0	0	4 kg
Urée (kg)	0	0	0	0	50	0	0	0	0	1 kg
NP (18-46) (kg)	0	200	100	0	100	0	100	100	0	7 kg
(NH ₄) ₂ SO ₄ (kg)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0 kg
Total	2830	2100	1800	2450	1340	1540	1420	1350	1280	188 kg
KCl (kg)	0	0	0	0	0	0	300	400	0	8 kg
Lisiers (m ³)	52	42	43	0	1	22	32	9	9	-
Fumiers (m ³)	0	0	0	0	36	0	0	40	0	-
Autres	-	-	-	Maërl (2 tonnes)	-	-	-	-	-	-

TAB. 2.5 – Synthèse des apports agricoles sur le bassin versant de Kerrien de 1993 à 2001

Année	Kerbernez			Kerrien		
	Excédent	Culture	retournement	Excédent	Culture	retournement
1993-1994	42	RGA		111	RGA	
1994-1995	36	RGA		106	RGA-Maïs	
1995-1996	51	RGA	*	100	RGA-Maïs	
1996-1997	76	RGA	*	78	RGA-Orge	
1997-1998	52	Blé	*	137	RGA-Maïs	
1998-1999	66	RGA	*	128	RGA-Blé	*
1999-2000	62	RGA		154	RGA	*
2000-2001	83	RGA		70	RGA	
2001-2002	88	RGA		79	RGA	*
moyenne	62	-	-	107	-	-
écart-type	18	-	-	28	-	-

TAB. 2.6 – *Excédents azotés calculés d’après la méthode des bilans corrigés ($kgN.ha^{-1}.an^{-1}$) pour les bassins versants de Kerbernez et Kerrien, pour la période 1993 à 2002. Les cultures annuelles et effets des retournements de prairies sont également mentionnés.*

Le calcul des excédents azotés par la méthode des bilans agronomiques (méthode proposée par le COMIFER (COMIFER, 1996)) est détaillé dans Ruiz et al. (2002a) (annexe 1). Deux types de bilans peuvent être appliqués, selon que les processus indirectement liés au système de culture (minéralisation, retournements de prairies) sont pris en compte. La méthode retenue par Ruiz et al. (2002a) est celle du bilan entrée/sortie corrigé, dont la formule est donnée par l’équation 2.2.

$$\sum ENTREES - \sum SORTIES = Fert + Fix + Natm + \mathcal{M} - \mathcal{E} - \mathcal{V} - \mathcal{D} - \mathcal{L} \quad (2.2)$$

avec $Fert$ = apports de fertilisants organiques et minéraux, Fix = fixation symbiotique par les espèces légumineuses, $Natm$ = apport d’azote atmosphérique, \mathcal{M} = minéralisation nette, \mathcal{E} = exportations par les plantes, \mathcal{V} = volatilisation, \mathcal{D} = dénitrification et \mathcal{L} = lessivage.

Le tableau 2.6 présente les excédents azotés calculés pour les bassins versants de Kerbernez et Kerrien selon l’équation 2.2. Les excédents d’azote constituent la quantité d’azote restant disponible dans le sol, pouvant être entraînée par lessivage. Les excédents azotés annuels sont en moyenne plus forts et plus variables pour le bassin versant de Kerrien que pour le bassin versant de Kerbernez. Les excédents azotés dépendent du type de culture annuelle, mais pas

uniquement : l'effet des retournements de prairies avant semis de maïs (1995, 1996, 1997 et 1998 pour le bassin de Kerbernez ; 1998, 1999 et 2001 pour le bassin versant de Kerrien) est récurrent durant les trois années postérieures, de même les arrière-effets des apports de fertilisants organiques sont pris en compte dans le calcul du bilan azoté annuel pendant les trois années suivantes.

Les différences en terme de pratiques culturales sont essentiellement marquées pour les deux bassins versants (différences d'assolement et d'excédents azotés), sur une période antérieure à l'année 2000. Durant les années A et B, l'occupation du sol sur les bassins versants de Kerbernez et Kerrien correspond principalement à des prairies pâturées (90% de la SAU sur les deux bassins versants) et les excédents azotés sont similaires pour les deux bassins versants et pour les deux années : 83 à 88 kgN.ha⁻¹.an⁻¹ pour le bassin versant de Kerbernez et 70 à 79 kgN.ha⁻¹.an⁻¹ pour le bassin versant de Kerrien.

2.3.5 Concentration en nitrate de l'eau de recharge de la nappe

Un calcul approximatif de la concentration en nitrate de l'eau de recharge de la nappe peut être effectué. Prenons pour cela un excédent annuel moyen de 60 kgN.ha⁻¹.an⁻¹ pour le bassin versant de Kerbernez et 100 kgN.ha⁻¹.an⁻¹ pour le bassin versant de Kerrien (Tab. 2.6). La concentration en nitrate de l'eau de recharge de la nappe est estimée pour une recharge annuelle minimale (350 mm), maximale (1200 mm) et moyenne (700 mm) (Tab. 2.3). La concentration en nitrate de l'eau de recharge de la nappe est estimée par le ratio de la quantité d'azote disponible sur la quantité d'eau de recharge (éq. 2.3) :

$$[NO_3^-]_{rech} = \frac{X_N}{Q_{rech}} \times 4.43 \quad (2.3)$$

avec $[NO_3^-]$ = concentration en nitrate de l'eau de recharge à la nappe, X_N = excédent azoté annuel moyen (kgN.ha⁻¹.an⁻¹) et Q_{rech} = quantité d'eau de recharge de la nappe. Le chiffre 4.43 correspond au rapport de masses molaires NO_3^-/N .

La concentration en nitrate de l'eau de recharge de la nappe varie fortement selon la quantité d'eau de recharge (Tab. 2.7). Pour une recharge moyenne, la concentration de l'eau de la nappe est estimée autour de 60 mg.L⁻¹ pour le bassin versant de Kerrien, 40 mg.L⁻¹ pour le bassin versant de Kerbernez. Les résultats de cette estimation sont néanmoins fonction des incertitudes sur les valeurs utilisées. En effet, de nombreuses incertitudes pèsent sur le calcul de l'excédent azoté annuel. Ces incertitudes n'ont pas été calculées, car elle dépendent de paramètres difficilement quantifiables : incertitudes sur les quantités apportées, incertitudes sur l'estimation des flux internes au cycle de l'azote (minéralisation, dénitrification, volatilisation).

Recharge annuelle	[NO₃⁻]Kerbernez	[NO₃⁻]Kerrien
Rech. min. (350 mm)	76	127
Rech. max. (1200 mm)	22	37
Rech. moy. (700 mm)	38	63

TAB. 2.7 – Estimation de la concentration en nitrate ($mg.L^{-1}$) de l'eau de recharge de la nappe.

De plus, la concentration de l'eau de recharge de la nappe est estimée dans un premier temps en considérant une quantité de pluie efficace (P-ETP), sans prendre en compte l'évapotranspiration réelle.

Ces résultats pourront être confrontés par la suite aux mesures de concentration en nitrate dans la nappe. Nous verrons alors si les concentrations actuelles de la nappe sont à l'état d'équilibre avec la concentration en nitrate estimée dans l'eau de recharge de la nappe, où si les concentrations dans la nappe sont plus ou moins élevées que celles de l'eau de recharge.

2.4 Caractérisation physique et géophysique du sol et du sous-sol

Le matériau d'altération granitique a été caractérisé par imagerie électrique (Montoroi et al., 2001) et Résonance Magnétique Protonique (RMP) (Legchenko et al., 2003). Cette caractérisation a été menée par les équipes de l'UR Géovast de l'IRD, l'UMR Sisyphe de l'Université de Paris 6 et le BRGM d'Orléans. Les sondages RMP et les profils de résistivité électrique sont localisés sur la figure 2.10.

2.4.1 Mesures de résistivité électrique

Les profils de résistivité électrique ont été réalisés à trois dates (avril 2001, juillet 2001 et octobre 2002). La figure 2.11 présente les résultats des mesures de résistivité électrique réalisée en juillet 2001 (lignes L), selon des profils amont/aval sur les deux bassins versants. Les profils de résistivité électrique réalisés en avril 2001 (lignes K) sont présentés en annexe 2. Les résultats témoignent de grandes différences en terme de résistivité électrique entre les bassins de Kerrien et Kerbernez. La résistivité électrique de l'altérite est beaucoup plus faible pour le bassin de Kerbernez que pour le bassin versant de Kerrien. Cette différence peut être interprétée comme une plus grande épaisseur du manteau d'altération et/ou une teneur en argile plus importante pour le bassin de Kerbernez (Montoroi et al., 2001). Des anomalies résistantes sont identifiées par la méthode électrique, interprétées comme étant des boules

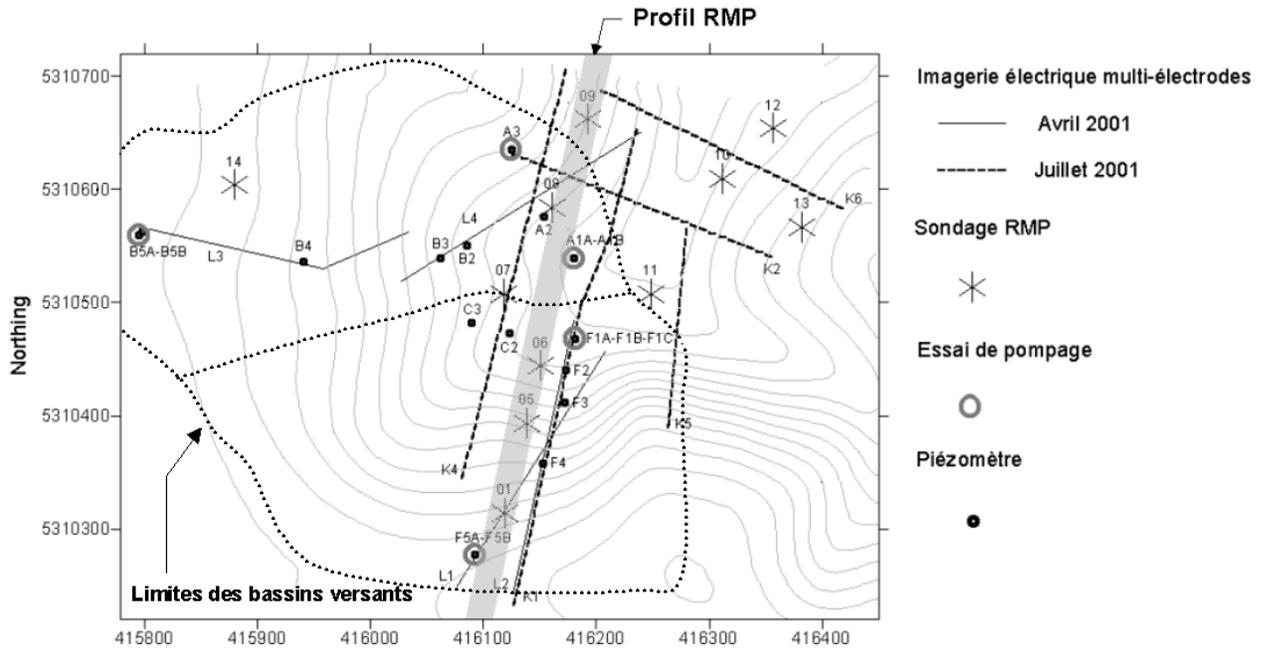


FIG. 2.10 – Localisation des mesures géophysiques (profils de résistivité électrique et sondage RMP), des piézomètres et essais de pompage.

granitiques isolées et superficielles. Le bas-fond hydromorphe et fortement conducteur est identifié sur chacun des bassins.

2.4.2 Méthode RMP

L'information relative à la caractérisation de la structure du sous-sol a été enrichie par les résultats de la méthode de RMP (Legchenko et al., 2003). La RMP (Résonance Magnétique Protonique) est une méthode géophysique dont le principe physique repose sur le fait que les noyaux d'hydrogène placés dans un champ magnétique naturel ou artificiel possèdent des moments magnétiques qui, à l'équilibre, sont alignés dans la direction de ce champ magnétique principal. L'émission d'un champ magnétique perturbateur modifie l'état d'équilibre naturel. La réponse RMP est constituée par la mesure en surface du champ de relaxation émis par les protons contenus dans l'eau. La RMP est donc une méthode géophysique directement liée à l'eau contenue dans le sol. Les principaux résultats obtenus par RMP (Fig. 2.12) sont constitués de la distribution verticale de la teneur en eau et de la conductivité hydraulique estimée sur le profil d'orientation globale nord-sud localisé sur la figure 2.10. Les résultats indiquent des teneurs en eau libre (équivalent de la porosité cinématique de l'altérite de granite) équivalentes

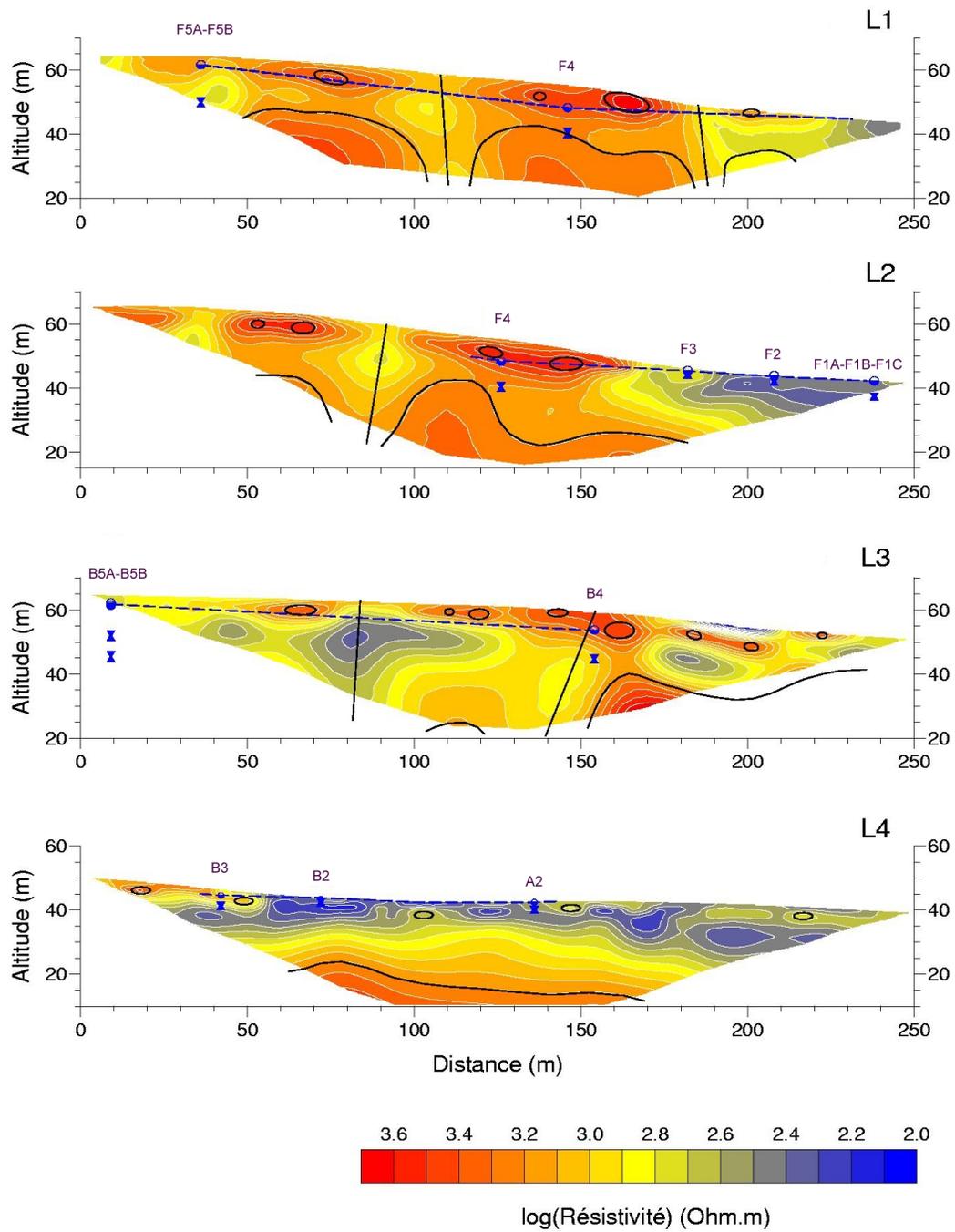


FIG. 2.11 – Profils de résistivité obtenus pas imagerie électrique : lignes L1-L2 pour le bassin versant de Kerrien et L3-L4 pour le bassin versant de Kerbernez. D'après Montoroi et al. (2001)

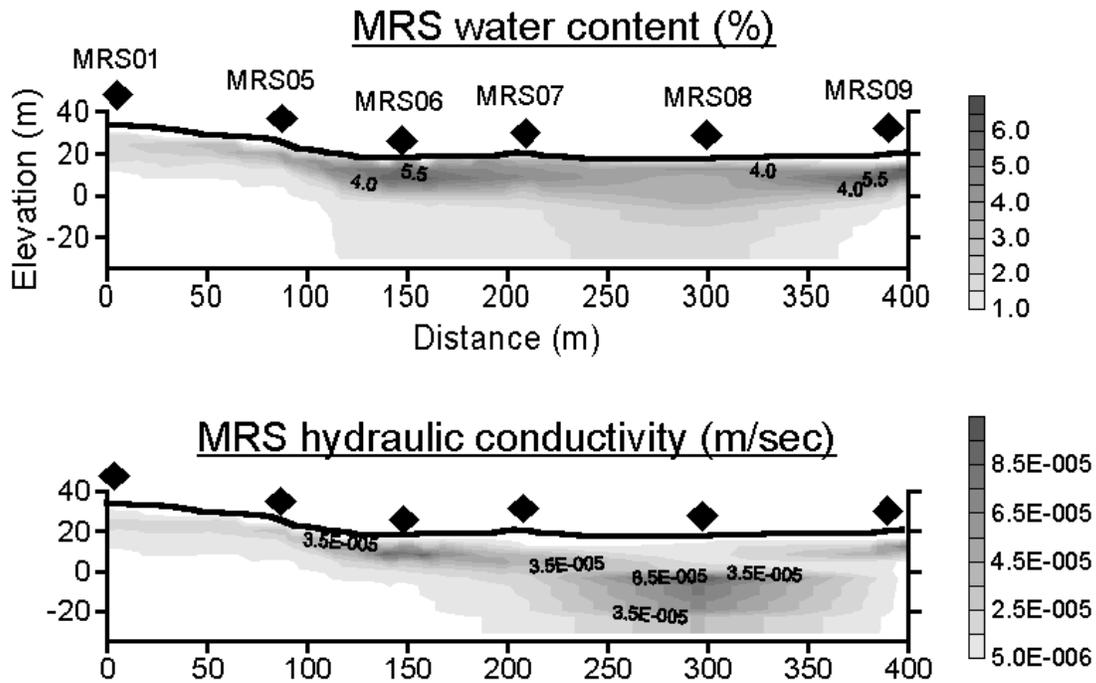


FIG. 2.12 – *Distribution verticale de la teneur en eau et de la conductivité hydraulique estimée sur le profil d'orientation globale nord-sud.* D'après Legchenko et al. (2003).

pour les deux bassins versants, de l'ordre de 3 à 5 %. Les conductivités hydrauliques mesurées par RMP sont de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-5} $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, avec des valeurs près de 5 fois plus élevées à l'amont du bassin versant de Kerrien qu'à l'amont du bassin versant de Kerbernez (voir Tab. 2.9, section 2.5.3).

L'épaisseur de l'altérite semble être plus importante à l'aval qu'à l'amont des bassins versants. Cette configuration géologique correspond à une structure de type graben, dans laquelle la nappe se développe sur une plus grande épaisseur (Fig. 2.13) (Legchenko et al., 2003). De même, les valeurs de conductivités hydrauliques plus faibles à l'amont du bassin versant de Kerbernez qu'à l'amont du bassin versant de Kerrien concordent avec les plus fortes épaisseurs d'altération et les plus grandes teneurs en argile, identifiées par les mesures de résistivité sur le bassin versant de Kerbernez.

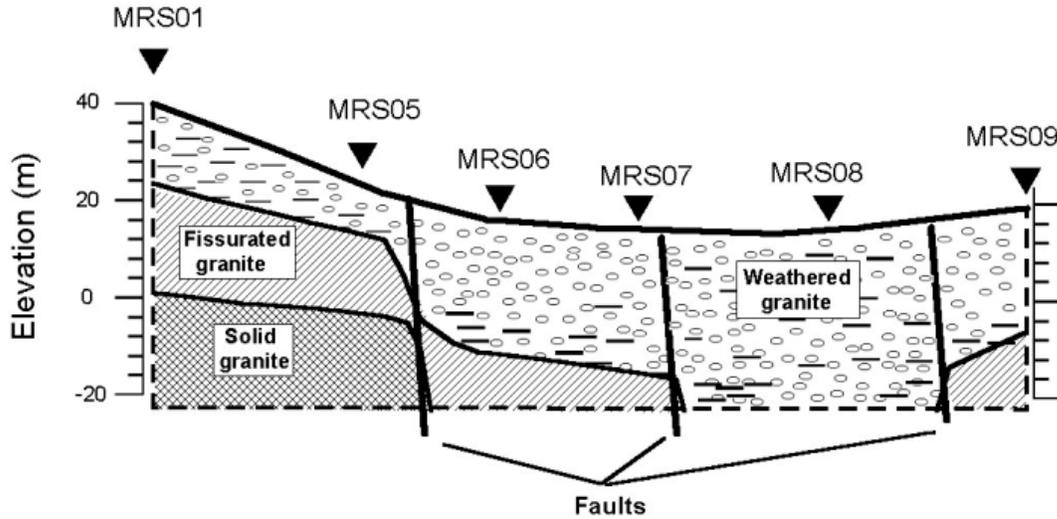


FIG. 2.13 – *Interprétation géologique obtenue par confrontation des résultats des profils de résistivité électrique et des mesures RMP sur le profil d'orientation nord-sud.* D'après Legchenko et al. (2003).

2.5 Suivi hydrologique

Le suivi hydrologique comprend la mesure des débits des ruisseaux, le suivi des fluctuations du toit de la nappe en différents points des bassins et la mesure des paramètres hydrodynamiques caractéristiques du matériau aquifère : la transmissivité T , la conductivité hydraulique K , le coefficient d'emmagasinement S et la teneur en eau ω_c .

2.5.1 Débits

Les exutoires des deux bassins versants ont été équipés en 1997 de déversoirs triangulaires jaugés. La hauteur d'eau est lue sur l'échelle limnimétrique et traduite en débit, connaissant la section et l'angle du déversoir. Ce dispositif a été complété en septembre 2001 par l'installation d'enregistreurs automatiques de niveau. Ces dispositifs de type OTT Thalimèdes sont constitués par un flotteur relié à une centrale d'acquisition permettant l'enregistrement de la mesure au pas de temps choisi. Le pas de temps est fixé à 6 minutes pour suivre la dynamique en crue.

2.5.2 Dynamique de la nappe

22 piézomètres ont été installés sur l'ensemble des deux bassins versants. Ces piézomètres sont répartis à l'amont et à l'aval des bassins, le long de lignes de plus grande pente. Consi-

dérant dans un premier temps que la surface piézométrique est plus ou moins parallèle à la surface topographique, cette disposition permet de considérer les principales lignes d'écoulements dans les bassins. La profondeur des piézomètres est fonction de leurs positions dans le versant (Fig. 2.14). Les piézomètres les plus superficiels sont crépinés sur les 30 derniers cm, les plus profonds sur le dernier mètre (Tab. 2.8). Les piézomètres ont été installés en décembre 2000, par carottage mécanique pour les plus superficiels (< 3.50 m) et forage au marteau fond de trou pour les plus profonds (de 5 à 20 m). Les piézomètres à l'amont, à mi-versant et à l'aval de chaque bassin ont été équipés d'enregistreurs de niveaux de type bulle à bulle (OTT Orphimèdes). Le pas de temps d'acquisition a été fixé à 15 minutes la première année de suivi, puis à 12 heures la seconde année, après analyse de la réactivité de la nappe aux pluies.

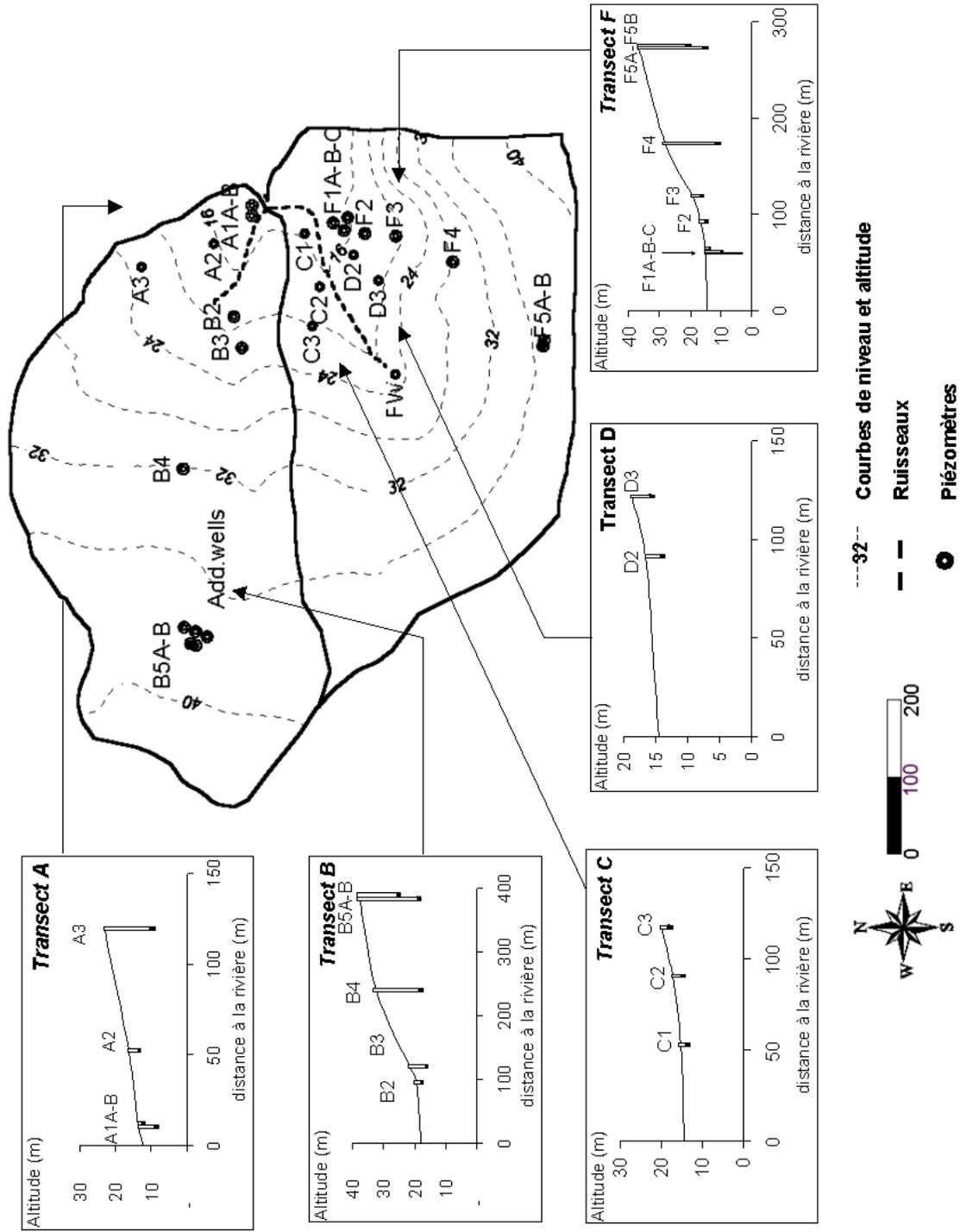


FIG. 2.14 – Dispositif expérimental de suivi hydrologique et hydrochimique des bassins de Kerbernez et Kerrien.

Bassin	Transect	Piézomètre	X (m)	Y (m)	Altitude/niveau mer (m)	Profondeur/sol (m)	Hauteur crépinée (m)
Kerbernez	A	A1A	117985.15	2346832.56	13.63	1.5	0.30
		A1B	117985.15	2346832.56	13.63	5	1.00
		A2	117960.51	2346866.53	16.37	3	0.40
		A3	117940.00	2346931.00	23.00	4	1.05
	B	B2	117895.91	2346849.01	19.38	1.5	0.35
		B3	117868.42	2346841.72	21.65	5	0.30
		B4	117761.26	2346894.17	32.21	15	0.90
		B5A	117605.17	2346882.78	37.70	14	1.10
		B5B	117606.86	2346887.38	37.71	20	1.30
Kerrien	C	C1	117969.91	2346777.14	15.33	1.5	0.35
		C2	117922.49	2346772.81	17.39	3	0.35
		C3	117887.94	2346779.66	20.00	2	0.35
	D	D2	117950.59	2346743.32	16.54	2	0.35
		D3	117928.08	2346720.63	18.84	3	0.35
	F	F1A	117979.12	2346761.09	15.08	1.5	0.35
		F1B	117978.95	2346761.03	15.00	5	1.00
		F1C	117979.04	2346761.06	15.05	10	1.00
		F2	117969.61	2346732.66	16.85	2	0.35
		F3	117967.19	2346705.62	19.38	2.5	0.35
		F4	117944.55	2346654.86	28.34	15	0.96
		F5A	117872.40	2346575.13	36.85	15	0.90
		F5B	117876.45	2346574.15	37.01	20	1.40

TAB. 2.8 – Coordonnées géographiques, altitude par rapport au niveau de la mer, profondeur par rapport à la surface du sol et hauteur crépinée des piézomètres implantés sur les bassins versants de Kerbernez et Kerrien.

2.5.3 Mesure des paramètres hydrodynamiques

Les paramètres hydrodynamiques ont été mesurés suivant trois méthodes : chocs hydrauliques, essais de pompage et RMP (Tableau 2.9).

Chocs hydrauliques

La méthode des chocs hydrauliques (*slug tests*) permet de quantifier la conductivité hydraulique au voisinage d'un puits de façon simple et peu onéreuse. Une impulsion brève (pompage ou injection d'eau) est appliquée au niveau d'un piézomètre et la réponse à cette impulsion est mesurée. La valeur de conductivité hydraulique est obtenue lorsque 37% de la charge piézométrique initiale est recouvrée (Bouwer and Rice, 1976).

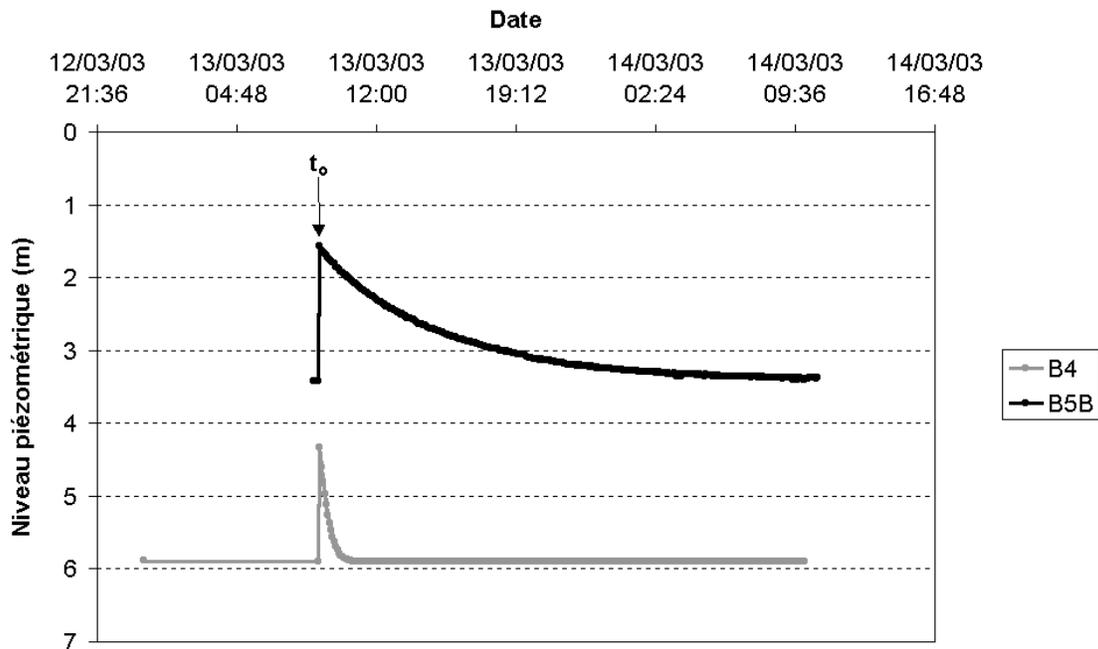


FIG. 2.15 – *Mesure de choc hydraulique sur les piézomètres B4 et B5B. La méthode est appliquée en injectant au temps t_0 un volume d'eau dans les piézomètres et en mesurant à une fréquence de 15 minutes la descente du niveau piézométrique.*

La figure 2.15 présente les résultats des chocs hydrauliques effectués sur les piézomètres B4 et B5B. Le piézomètre B5B est caractérisé par une courbe de récession plus lente que le piézomètre B4, impliquant une différence de conductivité hydraulique. Les chocs hydrauliques n'ont pu être menés à bien que sur les piézomètres dont la réponse à l'impulsion n'était pas trop rapide. Pour les piézomètres F4 et F5B, les résultats des mesures n'ont pas pu être

Bassin versant de Kerrien

Domaine	Choc hydraulique	Essai de pompage			RMP		
	K	T	K	S	T	K	ω_c
Amont (F5B)	-	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$7,2 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$9,0 \cdot 10^{-6}$	5,5
Mi-versant (F4)	-	-	-	-	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$	3,1
Aval (F1B)	$4,9 \cdot 10^{-4}$	$6,7 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-6}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$	$7,4 \cdot 10^{-4}$	$4,6 \cdot 10^{-5}$	5,0

Bassin versant de Kerbernez

Domaine	Choc hydraulique	Essai de pompage			RMP		
	K	T	K	S	T	K	ω_c
Amont (B5B)	$5,0 \cdot 10^{-6}$	-	-	-	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	5,0
Mi-versant (B4)	$5,0 \cdot 10^{-5}$	-	-	-	$5,4 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-5}$	3,7
Aval (A1B)	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$5,7 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$9,7 \cdot 10^{-5}$	4,2

TAB. 2.9 – Résultat des mesures des paramètres hydrodynamiques sur les bassins versants de Kerrien et Kerbernez par chocs hydrauliques, essais de pompage (Vouillamoz, 2003) et méthode RMP (Legchenko et al., 2003). Les conductivités hydrauliques (K) sont exprimées en $m \cdot s^{-1}$, les transmissivités (T) en $m^2 \cdot s^{-1}$, la porosité cinématique (ω_c) en %, les coefficients d'emmagasinement sont sans unités.

correctement interprétés étant donné la rapidité de la réponse du piézomètre à l'impulsion. Les résultats de l'ensemble des chocs hydrauliques réalisés sur les piézomètres des bassins versants de Kerbernez et Kerrien sont présentés dans le tableau 2.9.

Essais de pompage et RMP

Les essais de pompage réalisés sur les bassins versants de Kerbernez et Kerrien s'inscrivent dans le cadre du travail de thèse de J-M. Vouillamoz (Vouillamoz, 2003), visant à établir un calage de la méthode RMP avec les données hydrodynamiques obtenues par essais de pompage. Les résultats figurent dans le tableau 2.9, comparés aux données obtenues par mesure RMP.

Comparaison des résultats

Les résultats des mesures RMP et des chocs hydrauliques mettent en évidence un gradient de conductivité hydraulique de l'amont vers l'aval. Les résultats des essais de pompage ne montrent pas de cohérence avec les résultats des chocs hydrauliques et RMP, sauf pour le domaine amont du bassin versant de Kerrien (piézomètre F5B - RMP1). Les transmissivités obtenues sont du même ordre de grandeur ($1 \cdot 10^{-4} m^2 \cdot s^{-1}$). Les différences globales entre les

résultats des mesures RMP et des essais de pompage sont probablement dues au fait que les piézomètres ne sont crépinés que sur le dernier mètre, rendant la réalisation et l'interprétation des essais de pompage délicate (Vouillamoz, 2003).

De manière générale, lorsque la réponse à l'impulsion est trop rapide, la méthode des chocs hydrauliques tend à sur-estimer les valeurs de conductivité hydraulique. Une des raisons à cette sur-estimation tient dans le fait que la mesure ne sollicite la nappe que dans un rayon d'environ 1 m autour du forage. De plus, cette méthode est très locale et ne permet pas d'avoir une vue d'ensemble de la distribution de la conductivité hydraulique sur le bassin versant.

2.6 Suivi de la qualité des eaux

2.6.1 Éléments chimiques analysés

Les éléments chimiques analysés ont été choisis en relation avec les objectifs de recherche. Si le nitrate NO_3^- est la forme azotée prédominante dans les eaux souterraines (Pionke and Urban, 1985; Schnabel et al., 1993), il est en revanche très instable et fortement réactif aux processus biogéochimiques. Ceci a conduit à diversifier le champ d'analyses, pour mieux caractériser la variabilité temporelle et spatiale de la chimie des eaux dans les bassins versants. Les chroniques de concentrations en nitrate (disponibles depuis 1990 uniquement aux exutoires des bassins versants) ont donc été complétées par l'analyse des anions majeurs (NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} et Br^-), ainsi que les cations majeurs et traces (métaux et terres rares) et le carbone total (organique et inorganique) (Tab. 2.10). L'anion Br^- n'a été analysé qu'à trois reprises (mars, avril, et juillet 2001). De plus, dans le cadre des mémoires de maîtrise et de DEA de Géosciences de Christina Mohr, des analyses du rapport isotopique du strontium ont été réalisées à cinq reprises (avril, juin, décembre 2001, et mars, septembre 2002).

2.6.2 Échantillonnage

Fréquence d'échantillonnage

La fréquence d'échantillonnage a été définie en fonction de la période hydrologique : hebdomadaire en automne, hiver et printemps, bimensuelle en été pour le suivi régulier des éléments NO_3^- et Cl^- . Les échantillons destinés à l'analyse des autres éléments (sulfate, cations majeurs et traces, carbone organique et inorganique) ont été prélevés selon une fréquence mensuelle. Les eaux souterraines ont été prélevées dans l'ensemble des piézomètres. Les eaux de surface ont été prélevées aux exutoires des deux bassins versants. L'eau de pluie a été prélevée chaque semaine, conditionnée dans une atmosphère réfrigérée et analysée mensuellement sur un échantillon composite.

Elément	Méthode analytique	Références
NO_3^-	Dosage colorimétrique	NF EN ISO 13395 (AFNOR, 1999)
Cl^-	Dosage volumétrique	NF 90-014 (AFNOR, 1999)
NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-}	Chromatographie ionique (Dionex 100)	NF EN ISO 10304-1 (AFNOR, 1999)
Br^-	Chromatographie ionique (Dionex 120)	-
Cations majeurs et traces	ICPMS	(Bouhnik-LeCoz et al., 2000)
Carbone total	Analyseur de Carbone (Shimadzu TOC 5050A)	-

TAB. 2.10 – *Suivi hydrochimique des eaux des bassins de Kerbernez et Kerrien : éléments analysés et méthode analytique.*

Mode opératoire

Contrairement aux modes opératoires classiquement rencontrés dans la littérature (Kotterba et al., 1995), les piézomètres des bassins versants de Kerbernez et Kerrien n'ont pas systématiquement été vidangés avant prélèvement. Une étude préalable, réalisée sur l'ensemble des piézomètres, les 14 et 15 février 2001, a permis de montrer que la chimie des éléments majeurs et des éléments traces n'était pas significativement différente selon que le pompage ait eu lieu ou non (Fig. 2.16). Pour des raisons pratiques, les piézomètres n'ont fait l'objet d'un pompage (vidange des piézomètres) qu'une fois par mois.

Les eaux souterraines ont été prélevées au moyen d'un préleveur à bille de type BAILLER TEFLON 350ML. Les échantillons ont été filtrés à $0.20\mu\text{m}$ sur le terrain, stockés dans une glacière après prélèvement et réfrigérés avant d'être analysés. Les échantillons destinés à l'analyse des cations majeurs et traces ont été conditionnés dans des flacons de polypropylène, préalablement lavés à l'acide nitrique concentré, afin de s'affranchir de toute contamination éventuelle. Le protocole expérimental de conditionnement et de prélèvement des échantillons destinés à l'analyse des cations majeurs et traces est entièrement décrit dans Riou (1999) et Dia et al. (2000).

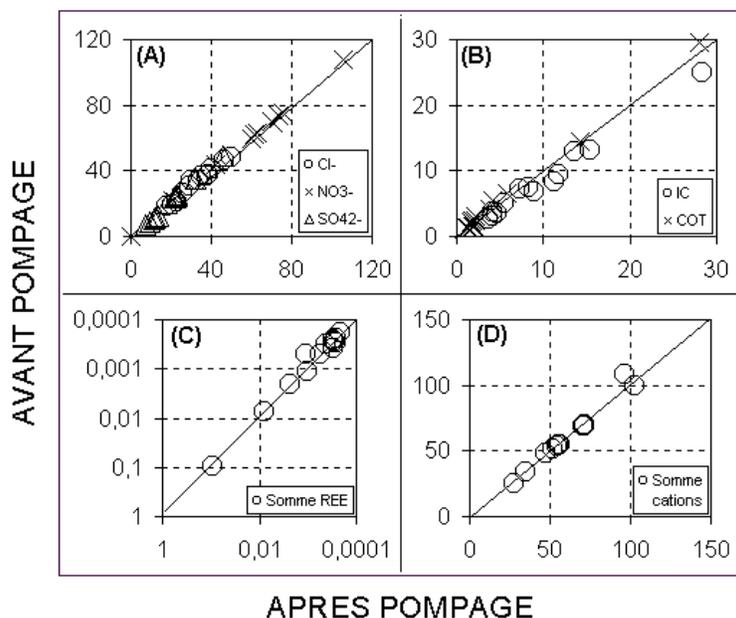


FIG. 2.16 – Comparaison avant et après pompage des teneurs en mg.L^{-1} des éléments chlorure, nitrate et sulfate (A), carbone inorganique (IC) et organique (COT) (B), somme des REE (Terres Rares) (C) et somme des cations (D).

2.6.3 Analyses

Méthodes et incertitudes

Les éléments nitrate et chlorure ont été analysés chaque semaine dans le laboratoire de chimie de l'UMR INRA-ENSAR Sol Agronomie Spatialisation à Quimper, selon des méthodes colorimétriques et volumétriques (Tab. 2.10). Les analyses hebdomadaires ont été complétées mensuellement par l'analyse répétée des ions nitrate, chlorure et sulfate par chromatographie ionique (DIONEX 100) (analyses réalisées dans le laboratoire de chimie de l'UMR INRA-ENSAR Sol Agronomie Spatialisation à Rennes). Les cations majeurs et traces ont été analysés dans le laboratoire de Géosciences (université de Rennes 1), selon une fréquence mensuelle par ICPMS (Inductively Coupled Plasma Mass spectrometry) (Bouhnik-LeCoz et al., 2000), ainsi que le carbone total (organique et inorganique) sur analyseur de carbone (Shimadzu TOC 5050A). Les ions bromure ont analysés à trois reprises par chromatographie ionique (DIONEX 120) au laboratoire de Géosciences de l'université de Rennes 1.

Les incertitudes de chacune des méthodes d'analyses (exceptées les méthodes de dosage colotimétrique et volumétrique), ainsi que les limites de quantification et de détection sont référencées dans le tableau 2.11.

Méthode analytique	Elément	LD	LQ	Incertitude
Dosage colorimétrique	NO_3^-	-	-	-
Dosage volumétrique	Cl^-	-	-	-
Chromatographie ionique	NO_3^-	0.27 mg.L ⁻¹	0.89 mg.L ⁻¹	5%
Chromatographie ionique	Cl^-	0.32 mg.L ⁻¹	1.06 mg.L ⁻¹	5%
Chromatographie ionique	SO_4^{2-}	0.38 mg.L ⁻¹	1.25 mg.L ⁻¹	5%
ICPMS	majeurs	~ ppb	~ ppb	2-3%
	traces	~ ppt	~ ppt	
Analyseur de Carbone	CT	0.08 mg.L ⁻¹	0.85 mg.L ⁻¹	5%
	IC	0.07 mg.L ⁻¹	0.69 mg.L ⁻¹	5%

TAB. 2.11 – *Limites de détection (LD), de quantification (LQ) et incertitudes des méthodes analytiques utilisées dans le cadre du suivi hydrochimique des eaux des bassins versants de Kerbernez et Kerrien.*

Comparaison des méthodes

Les éléments NO_3^- et Cl^- ont été analysés selon deux méthodes analytiques (dosage colorimétrique, volumétrique et chromatographie ionique). La confrontation des résultats (Fig. 2.17) montre que l'erreur faite sur l'analyse des nitrates est faible. L'écart entre les résultats obtenus selon les deux méthodes est d'autant plus fort que les valeurs sont fortes. En revanche, les concentrations en chlorure obtenues par dosage volumétrique sont systématiquement plus fortes que les concentrations mesurées par chromatographie ionique. L'analyse de solutions étalons par les deux mêmes méthodes montre que le biais est maintenu. Une analyse complémentaire a été réalisée par chromatographie ionique (DIONEX 120) au laboratoire de Géosciences de l'université de Rennes 1. La comparaison entre les trois méthodes (Fig. 2.18) indique que l'écart entre les concentrations mesurées par la méthode complémentaire et par dosage volumétrique est moindre que l'écart entre les concentrations mesurées par la méthode complémentaire et par chromatographie ionique. L'analyse des données s'est ainsi basée, pour les teneurs en chlorure, sur les mesures effectuées par dosage volumétrique.

2.7 Conclusion du chapitre

En conclusion de ce chapitre, nous pouvons dire que les dispositifs de mesures, les fréquences d'échantillonnage et analyses effectuées ont été réfléchis de manière à acquérir une vision globale relativement complète des caractéristiques hydrologiques et hydrochimiques des

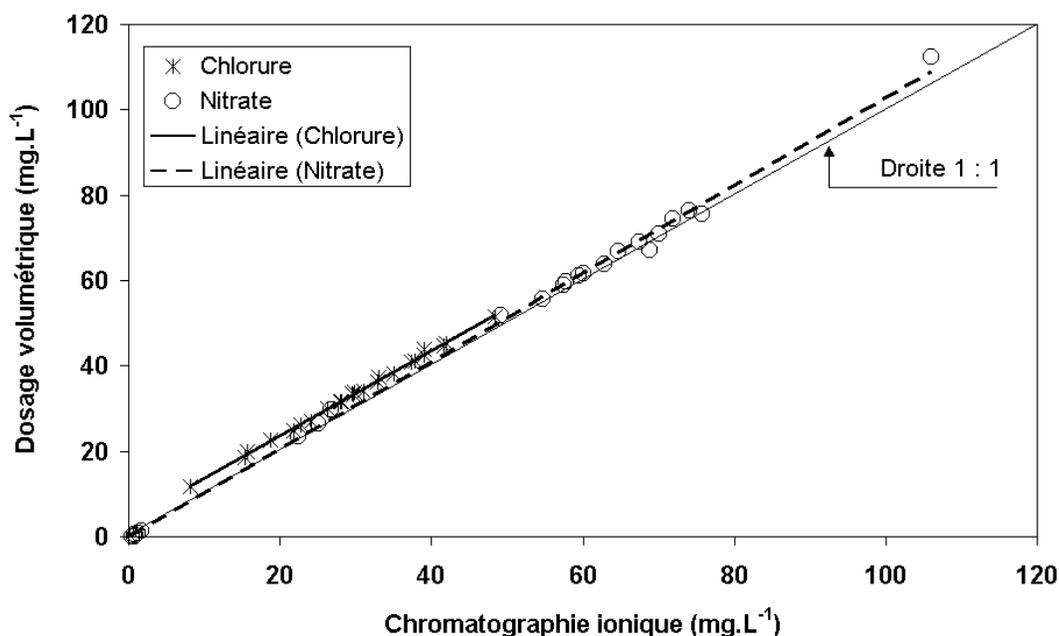


FIG. 2.17 – Comparaison des teneurs en Cl^- et NO_3^- analysées par dosage colorimétrique, volumétrique et par chromatographie ionique (pour chaque point de prélèvement, les données représentent la moyenne sur 17 dates)

bassins versants de Kerbernez et Kerrien. Le dispositif mis en place a été conçu pour permettre une caractérisation en surface et en profondeur, à l'amont et à l'aval des bassins versants. La caractérisation hydrologique et hydrochimique des deux bassins versants aurait pu être affinée avec un nombre de points d'observation plus importants, mais une caractérisation plus précise est limitée par les coûts engendrés en terme de forages, prélèvements et analyses.

L'ensemble des matériels et méthodes présentés dans ce chapitre a permis de mettre en évidence les différences pouvant exister entre les deux bassins versants. En effet, l'objectif de l'étude étant de comprendre pourquoi les réponses des deux bassins versants à un signal d'entrée sont contrastées, nous chercherons à mettre en avant les différences entre les deux bassins versants. Ces différences concernent dans un premier temps les caractéristiques physiographiques (pentes topographiques, pentes et longueurs des réseaux hydrographiques). Nous avons également montré que les excédents azotés étaient globalement plus forts pour le bassin versant de Kerrien que pour le bassin versant de Kerbernez, hormis pour les années 2000-2001 et 2001-2002 sur lesquelles ce travail est basé.

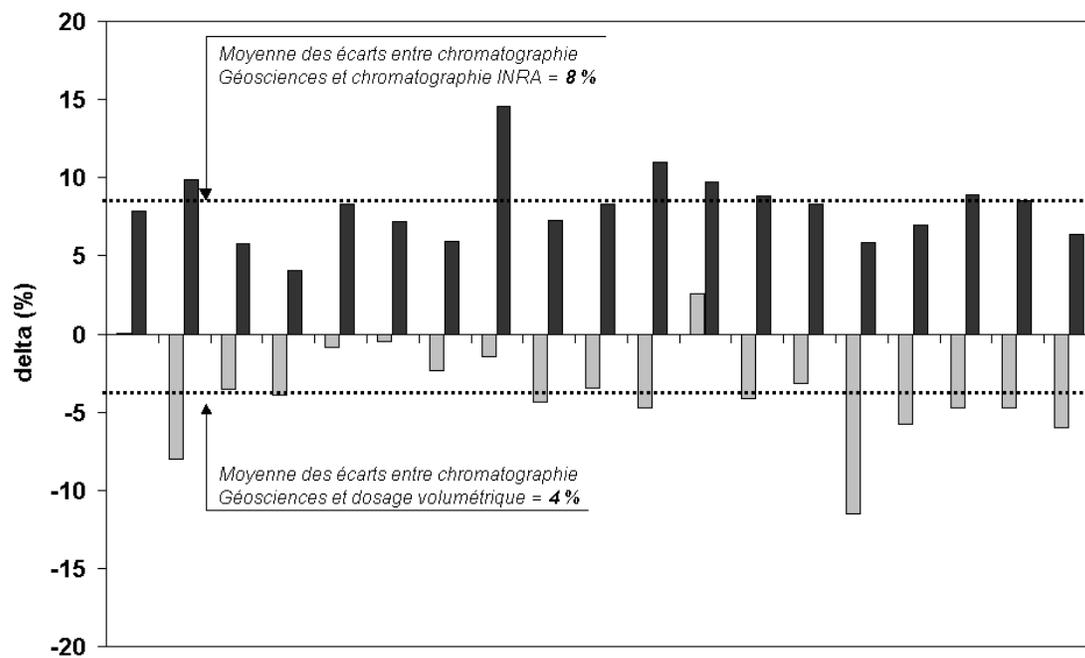


FIG. 2.18 – Pourcentage d'erreur sur l'analyse des chlorures selon les trois méthodes utilisées.

Chapitre 3

Fonctionnement hydrologique et hydrochimique des bassins versants de Kerbernez et Kerrien

3.1 Introduction

Les bassins versants de Kerbernez et Kerrien ont été choisis pour leur contraste de variations saisonnières et d'évolutions pluri-annuelles des teneurs en nitrate dans les eaux superficielles. L'étude du fonctionnement hydrologique et hydrochimique de ces deux bassins versants a pour objectif de définir quels sont les processus impliqués dans les différents types de variations saisonnières. Cette étude s'articule autour de quatre axes :

- la définition du fonctionnement hydrologique des deux bassins versants,
- la caractérisation de la variabilité spatiale et temporelle des concentrations en nitrate dans les deux bassins versants,
- la discussion des hypothèses proposées par l'étude de différents éléments chimiques,
- la caractérisation hydrogéochimique des deux bassins versants.

3.2 Fonctionnement hydrologique des bassins versants

3.2.1 Bilans hydrologiques

Considérant le bassin versant comme une "boîte" dans laquelle les entrées sont représentées par les apports météoriques (précipitations P) et les sorties par l'évapotranspiration (ETP) et les écoulements de surface (Q), une première approche de description d'un système hydrologique consiste à établir, selon l'équation 3.1, le bilan des flux entrants et sortants. Le calcul du bilan hydrologique peut être appliqué à différentes échelles de temps. A l'échelle annuelle, nous considérerons, d'après l'équation 3.1, que le bassin versant est en état de stockage ou de vidange selon que la variation de stock (δS) est respectivement positive ou négative.

$$P - ETP = Q \pm \delta S \quad (3.1)$$

avec P = pluie annuelle (mm), ETP = évapotranspiration potentielle annuelle (mm), Q = écoulement annuel (mm) et δS = variation de stock (mm) (Tab. 3.1).

La figure 3.1 présente les soldes des bilans hydrologiques (soit $P-ETP-Q$) de 1997 à 2002, en fonction de la pluviosité annuelle pour le bassin versant du Puits et ses trois sous-bassins. On note deux points principaux.

D'une part, si l'on exclut les années 2000-2001 et 2001-2002 considérées comme respectivement exceptionnellement pluvieuse et sèche (Tab. 3.1), le solde des bilans hydrologiques ne montre aucune relation avec la pluviosité annuelle. Pour les trois années classiques (1997-1998, 1998-1999, 1999-2000), le solde des bilans hydrologiques varie de 80 à plus de 100% (calcul effectué en appliquant la formule $(\delta S_{max}-\delta S_{min})/\delta S_{max}$), pour une variabilité de la pluie de

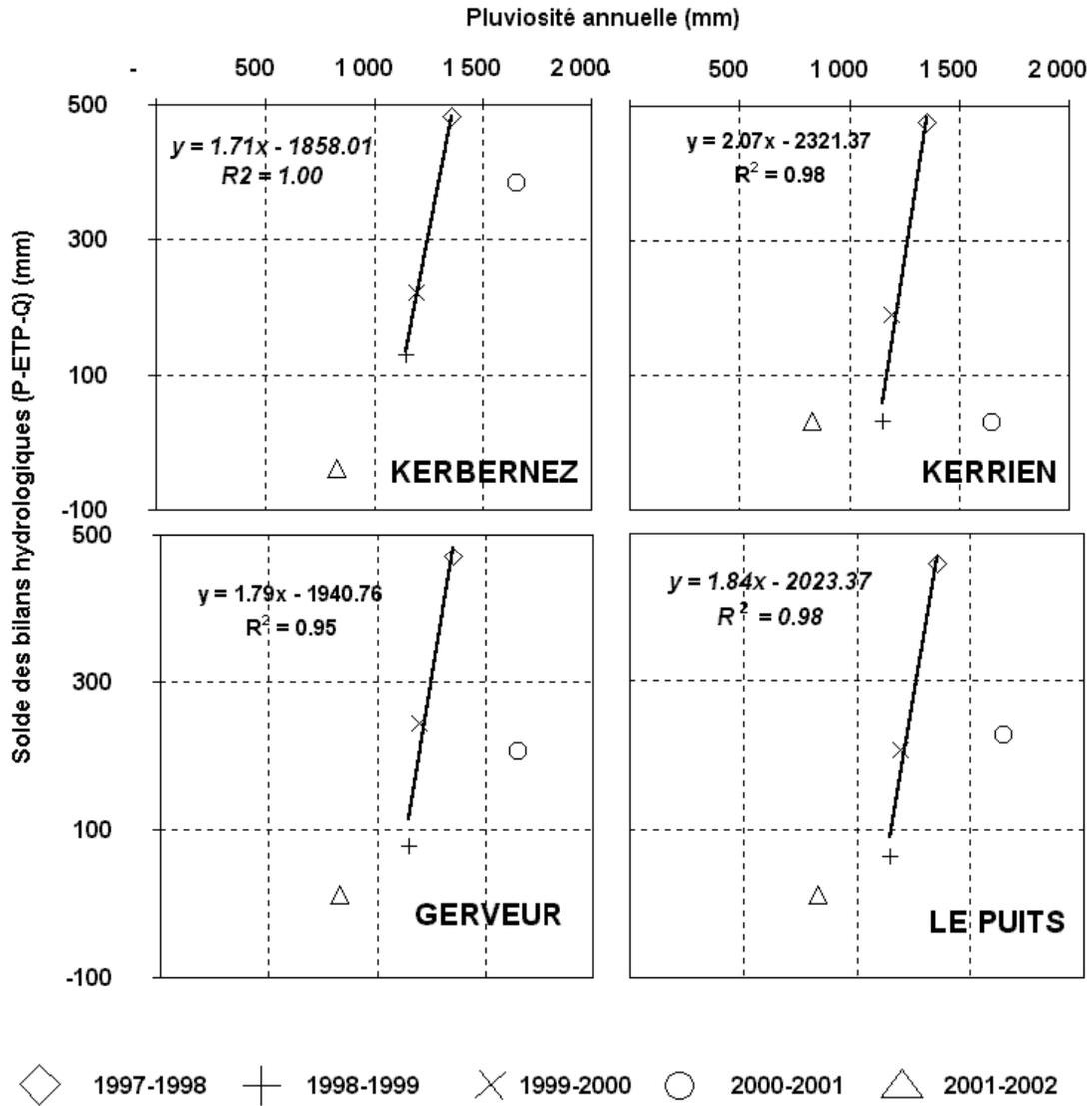


FIG. 3.1 – Solde des bilans hydrologiques en fonction de la pluviosité annuelle des bassins versants de Kerbernez, Kerrien, Gerveur et Le Puits, pour les années 1997 à 2002.

Lame d'eau (mm)	Année A	Année B
P	1651	827
ETP	695	644
$Q_{Kerbernez}$	573	222
$Q_{Kerrien}$	926	151
$Q_{Gerveur}$	750	172
$Q_{LePuits}$	730	210

TAB. 3.1 – Lames d'eau (mm) précipitée (P), évapotranspirée (ETP) et écoulée à l'exutoire des bassins versants de Kerbernez, Kerrien, Gerveur et Le Puits pour les années A (2000-2001) et B (2001-2002). Pour coïncider avec la reprise des écoulements, le calcul se fait de novembre à novembre, conduisant à de légères différences avec les valeurs annoncées dans les paragraphes 2.2.1 et 4.1.

15%. Ce résultat témoigne ainsi de la forte non-linéarité des bassins versants en terme de réponse hydrologique.

D'autre part, les bilans hydrologiques des années 1997 à 2002 pour les quatre bassins versants sont globalement très excédentaires (entrées > sorties) (Tab. 3.2), avec des moyennes sur cinq ans comprises entre 152 et 235 mm selon les bassins versants. Un déficit d'écoulement de surface peut être induit par une mauvaise quantification des flux sortants, ou par des processus de stockage à l'intérieur du bassin. Afin de privilégier l'une ou l'autre hypothèses, les mesures de débits effectuées au niveau des déversoirs jaugés ont été validées par des traçages au sel (mesure de la conductivité après injection d'une solution de NaCl) ((Shaw, 1994) cité par Hooda et al. (1997)) (Fig. 3.2). L'alignement des mesures sur la bissectrice indique une bonne calibration des déversoirs. Les traçages ont été effectués à deux périodes hydrologiquement différentes. Les plus forts écarts entre le débit mesuré par traçage au sel et le débit mesuré à l'exutoire par lecture sur l'échelle limnimétrique s'observent pour les plus forts débits du bassin versant du Puits, induisant une différence maximale de l'ordre de 2 mm. Les fortes valeurs excédentaires des soldes des bilans ne peuvent donc être attribuées à une mauvaise quantification des écoulements de surface. En revanche, le solde positif des bilans peut être attribué à des circulations souterraines non interceptées au niveau des déversoirs jaugés des bassins versants. De telles observations ont été précédemment effectuées sur des bassins versants armoricains sur substrat granitique (Cosandey, 1983), et attribuées à des circulations souterraines non exportées à l'exutoire des bassins versants. Ruiz et al. (2002b) confirment cette hypothèse en prenant en compte 40% de pertes souterraines pour modéliser l'écoulement

Année	Kerbernez	Kerrien	Gerveur	Le Puits
1997-1998	482	475	471	458
1998-1999	129	31	79	64
1999-2000	221	191	245	208
2000-2001	384	31	206	-226
2001-2002	-39	32	12	-27
<i>Moyenne</i>	<i>235</i>	<i>152</i>	<i>202</i>	<i>186</i>
<i>Ecart-type</i>	<i>206</i>	<i>193</i>	<i>177</i>	<i>185</i>

TAB. 3.2 – Soldes des bilans hydrologiques ($P-ETP-Q$) exprimés en mm, pour les bassins versants de Kerbernez, Kerrien, Gerveur et Le Puits, pour les années 1997 à 2002.

de base des bassins versants de Kerbernez et Kerrien, dont les exutoires se situent respectivement à une altitude de 12,5 et 14,5 m, et seulement 25% pour le bassin versant du Puits, dont l'exutoire se situe à une altitude de 8 m. Parmi les quatre bassins versants, le bassin de Kerrien est celui pour lequel les soldes des bilans sont les plus proches de zéro (état d'équilibre entre les entrées et les sorties), avec la moyenne la plus faible (Tab. 3.2). Ce résultat peut traduire un fonctionnement hydrologique plus superficiel que les autres bassins versants.

3.2.2 Ecoulements de surface

Caractérisation des hydrogrammes

Les écoulements de surface (débits aux exutoires) des bassins versants de Kerbernez et Kerrien varient en fonction de la période de l'année (Fig. 3.3). Les débits d'étiage sont observés durant les périodes de faible drainage (août-septembre), la remontée débutant brusquement en octobre-novembre. Les hydrogrammes sont caractérisés par deux pics de débits (janvier-février et avril-mai), précédant une phase de récession en fin de printemps-début d'été. Les hydrogrammes des bassins versants de Kerbernez et Kerrien sont marqués par de fortes différences en terme d'amplitude de variations et de débit de base. Quel que soit le type d'année hydrologique, l'amplitude de variation des débits du bassin versant de Kerrien est double de celle du bassin versant de Kerbernez (pics de débits deux fois plus forts, débits de base deux fois plus faibles).

En réponse au fort contraste de précipitation évoqué dans le chapitre précédent, les écoulements de surface des deux années hydrologiques étudiées (2000-2001 et 2001-2002) présentent également de forts contrastes inter-annuels. L'année 2000-2001, exceptionnelle par sa pluviosité, est marquée par des pics de débits deux à trois fois plus forts que les années précédentes.

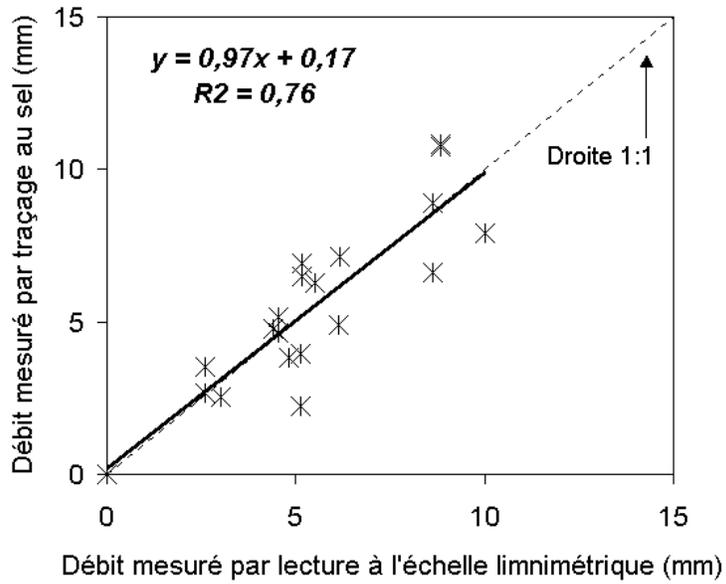


FIG. 3.2 – Comparaison des débits (mm) mesurés à quatre dates (14 Déc. 2000, 21 Déc. 2000, 10 Jan. 2001 et 08 Fév. 2001) par traçage au sel et lecture à l'échelle limnimétrique des déversoirs jaugés, pour les bassins versants de Kerbernez, Kerrien, Gerveur et Le Puits.

Inversement, l'année 2001-2002 peut être qualifiée d'extrêmement sèche (pics de débits deux fois plus faibles) par rapport aux années 1997 à 1999.

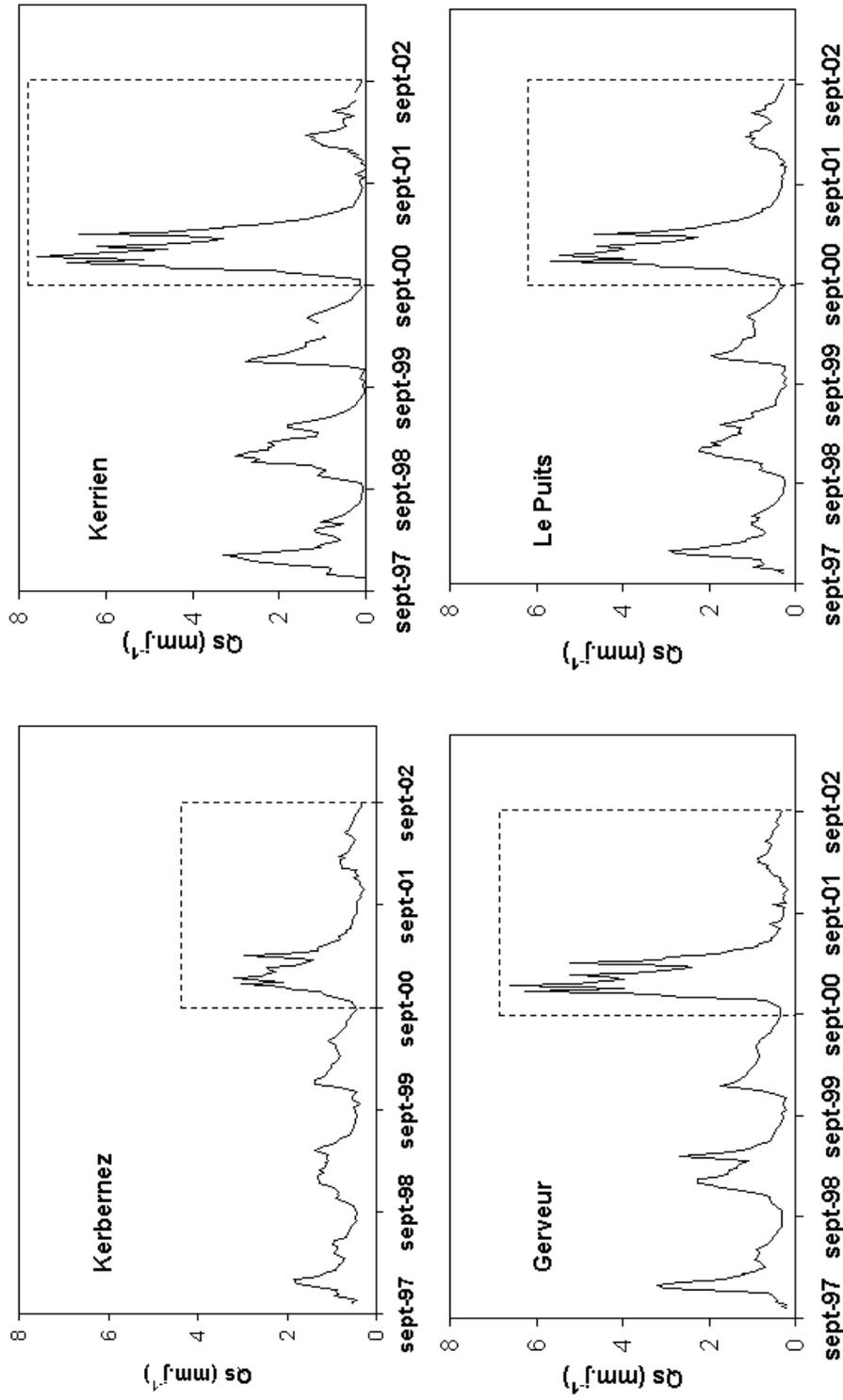


FIG. 3.3 – Débits spécifiques (mm.j^{-1}) mesurés aux exutoires des bassins versants de Kerbernez, Kerrien, Gerveur et Le Puits, pour les années 1997 à 2002. Le cadre en pointillé correspond aux années A et B.

Quantification des débits annuels

Les hydrogrammes obtenus grâce aux enregistreurs automatiques de niveaux (limnimètre et dispositifs à flotteurs OTT) permettent de calculer la proportion de l'écoulement non prise en compte par les mesures hebdomadaires de débit. Pour le bassin versant du Puits, équipé d'un limnigraphe depuis 1997, le calcul de la lame d'eau annuelle écoulée durant trois années hydrologiques classiques (1997-1998, 1998-1999, 1999-2000) a permis de montrer que le débit mesuré chaque semaine représente en moyenne 87% de l'écoulement total. Durant les années hydrologiques 2000-2001 et 2001-2002, la proportion de débit non pris en compte est de 86 et 81%, pour le même bassin. L'application de la méthode au bassin versant de Kerrien pour l'année 2001-2002 donne une proportion d'écoulement non pris en compte par les relevés hebdomadaires de l'ordre de 9%.

Le calcul n'a pas pu être appliqué au bassin versant de Kerbernez car les débits de l'année 2001-2002 ont été perturbés par la vidange des bassins de rétention de la pépinière.

Proportion débit de base-débit de crue

Le calcul de la proportion de débit de base par rapport au débit total (approximation de l'écoulement de crue) peut s'effectuer en considérant qu'une crue est déclenchée par un événement pluvieux du jour ou de la veille supérieur à 5 mm. Pour le bassin versant du Puits, sur les trois années hydrologiques classiques 1997-1998, 1998-1999 et 1999-2000, l'écoulement de base représente en moyenne 91% de l'écoulement total, soit 9% d'écoulement de crue. En revanche, les écoulements de base des années hydrologiques 2000-2001 et 2001-2002 calculés par la même méthode sont respectivement de 43 et 64% (soit 67 et 36% d'écoulement de crue). Pour le bassin versant de Kerrien, l'écoulement de base calculé l'année hydrologique 2001-2002 est du même ordre de grandeur que pour le bassin versant du Puits : 63% d'écoulement de base, soit 37% d'écoulement de crue.

La méthode utilisée conduit à une surestimation importante de la contribution des débits de crue. En effet, le débit total (débit de base et débit de crue) du jour i ou $i+1$ n'est pas pris en compte. Cette sur-estimation est d'autant plus forte que les lames d'eau annuelles sont élevées (exemple de l'année 2000-2001 avec 67% d'écoulement de crue).

Le rapport débit de crue sur débit de base confirme le fait que les années 2000-2001 et 2001-2002 sont hydrologiquement exceptionnelles par rapport aux trois années hydrologiques précédentes. En 2000-2001, le nombre d'événements pluvieux supérieur à 5 mm s'élevait à 158, pour seulement 106 en 2001-2002, pour une moyenne de 129 sur les trois années hydrologiques 1997 à 2000. En 2001-2002, le faible débit de base, ainsi que des événements de crue exceptionnels (29 Décembre 2001, 18 Mars 2002, 04 Juin 2002, 01 Août 2002) expliquent la forte

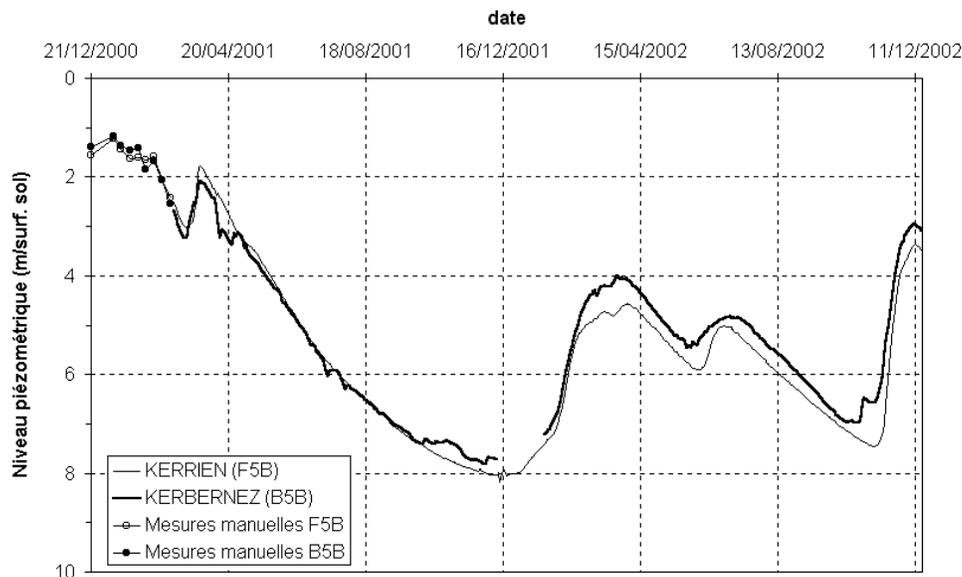


FIG. 3.4 – *Fluctuations piézométriques à l’amont des bassins versants de Kerbernez et Kerrien. Les données enregistrées automatiquement (traits) sont complétées en début d’année hydrologique 2000-2001 par des mesures manuelles (points). Le zéro correspond à la surface du sol.*

proportion d’événements de crue par rapport aux années hydrologiques classiques.

3.2.3 Dynamique de la nappe

Chroniques piézométriques

Les figures 3.4 à 3.6 présentent les chroniques piézométriques enregistrées à l’amont, à mi-versant et à l’aval des bassins versants durant les deux années de suivi. La surface du toit de la nappe est marquée par de fortes variations saisonnières de niveau. Les niveaux piézométriques sont proches de la surface du sol en hiver et au printemps (janvier à avril pour l’année A, mars à avril pour l’année B). Les périodes d’été et d’automne correspondent aux niveaux piézométriques les plus bas. Contrairement aux écoulements de surface, les deux bassins versants présentent des fluctuations piézométriques similaires dans les parties amont et mi-versant (Fig. 3.4 et 3.5). Les différences plus marquées s’observent dans les parties aval, où les battements de nappe dans le bassin versant de Kerrien sont plus importants que dans le bassin versant de Kerbernez (Fig. 3.6).

Comme pour les écoulements de surface, les fluctuations piézométriques sont marquées par

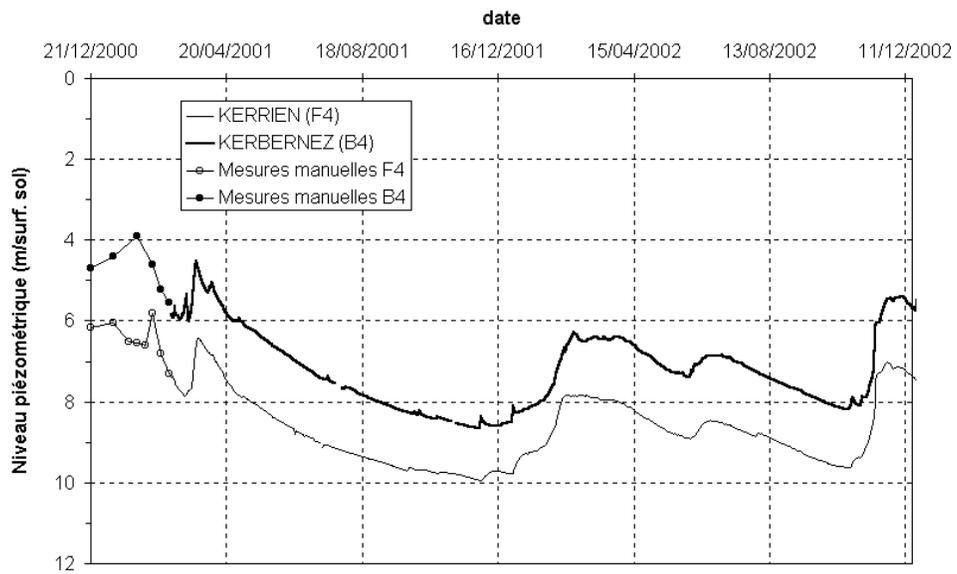


FIG. 3.5 – Fluctuations piézométriques à mi-versant des bassins versants de Kerbernez et Kerrien. Les données enregistrées automatiquement (traits) sont complétées en début d'année hydrologique 2000-2001 par des mesures manuelles (points). Le zéro correspond à la surface du sol.

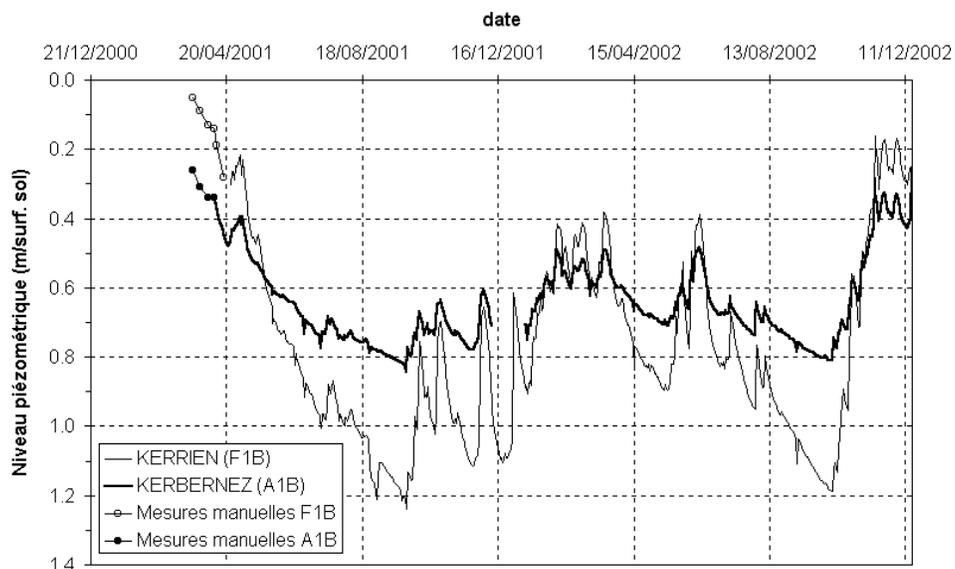


FIG. 3.6 – *Fluctuations piézométriques à l'aval des bassins versants de Kerbernez et Kerrien. Les données enregistrées automatiquement (traits) sont complétées en début d'année hydrologique 2000-2001 par des mesures manuelles (points). Le zéro correspond à la surface du sol.*

de fortes différences entre les deux années de suivi. A l'amont des bassins versants, le toit de la nappe est remonté jusqu'à 1,50 m durant l'année A, pour seulement 4 m durant l'année B. A mi-versant, les mêmes différences se font sentir : 4 m durant l'année A, pour seulement 6,30 m l'année suivante. A l'aval des bassins versants, la nappe affleurerait à la surface du sol durant l'année A et n'est remontée que jusqu'à 40 à 50 cm en dessous de la surface du sol pendant l'année B. Le niveau piézométrique durant les périodes d'étiage est équivalent durant les deux années de suivi :

- Pour le bassin versant de Kerrien : 7,50 à 8 m à l'amont, 9,50 à 10 m à mi-versant et 1,20 m à l'aval
- Pour le bassin versant de Kerbernez : 7 à 8 m à l'amont, 8 à 8,50 m à mi-versant et 0,80 m à l'aval

Dynamique événementielle

La dynamique événementielle (réaction de la nappe aux événements pluvieux) est présentée sur la figure 3.7. A l'amont et à mi-versant des deux bassins versants, la réaction de la nappe aux pluies est très modérée. La réaction de la nappe à l'aval du bassin versant de Kerrien est plus marquée que celle du bassin versant de Kerbernez. Cette réaction plus rapide va dans

<i>Date événement</i>	Nappe amont				Nappe aval			
	du 13-03-01 au 28-03-01	du 18-12-02 au 08-01-03			du 26-09-01 au 08-10-01	du 11-01-02 au 06-02-02		
<i>Pluie (mm)</i>	114,7	159,5			90,0	119,5		
<i>ETP (mm)</i>	14,3	3,0			15,8	8,4		
Bassin	KBZ	KER	KBZ	KER	KBZ	KER	KBZ	KER
dH (m)	1,17	1,18	1,10	1,46	0,17	0,49	0,26	0,45
ω_d (%)	8,6	8,5	14,2	10,7	43,6	15,1	42,7	24,7

TAB. 3.3 – Estimation des porosités de drainage par analyse de la réaction de la nappe à un cumul d'événements pluvieux. dH = différence de charge piézométrique entre le début et la fin de l'événement, KBZ = bassin versant de Kerbernez, KER = bassin versant de Kerrien.

le sens des observations précédentes, qui ont montré que les fluctuations piézométriques de la nappe à l'aval du bassin versant de Kerrien étaient plus dynamiques que celles du bassin versant de Kerbernez (Fig. 3.6).

L'analyse de la réaction de la nappe aux événements pluvieux permet d'estimer la porosité de drainage du sol et de l'altérite. Le principe de l'estimation consiste à calculer, en période de recharge de la nappe, le ratio entre la lame d'eau infiltrée et la différence de charge entre deux dates (éq. 3.2). La méthode a été appliquée à l'amont et à l'aval des deux bassins versants, pour deux cumuls d'événements pluviométriques (Tab. 3.3). Pour les deux bassins versants, les porosités de drainage sont plus élevées dans le domaine aval de la nappe qu'à l'amont. A l'amont des bassins versants, les porosités de drainage sont comprises entre 8 et 15%. Les valeurs estimées sont similaires pour le premier événement et différent de quelques % pour le second événement. Les porosités de drainage à l'aval du bassin versant de Kerbernez sont deux fois plus élevées que celles estimées à l'aval du bassin versant de Kerrien. Ceci permet d'expliquer la dynamique contrastée de la nappe à l'aval des deux bassins versants (fluctuations plus fortes à l'aval du bassin versant de Kerrien qu'à l'aval du bassin versant de Kerbernez).

$$\omega_d = \frac{Q_{Pi}}{dH} \quad (3.2)$$

avec ω_d = porosité de drainage, Q_{Pi} = quantité de pluie infiltrée et dH = variation de charge piézométrique induite par la lame d'eau précipitée.

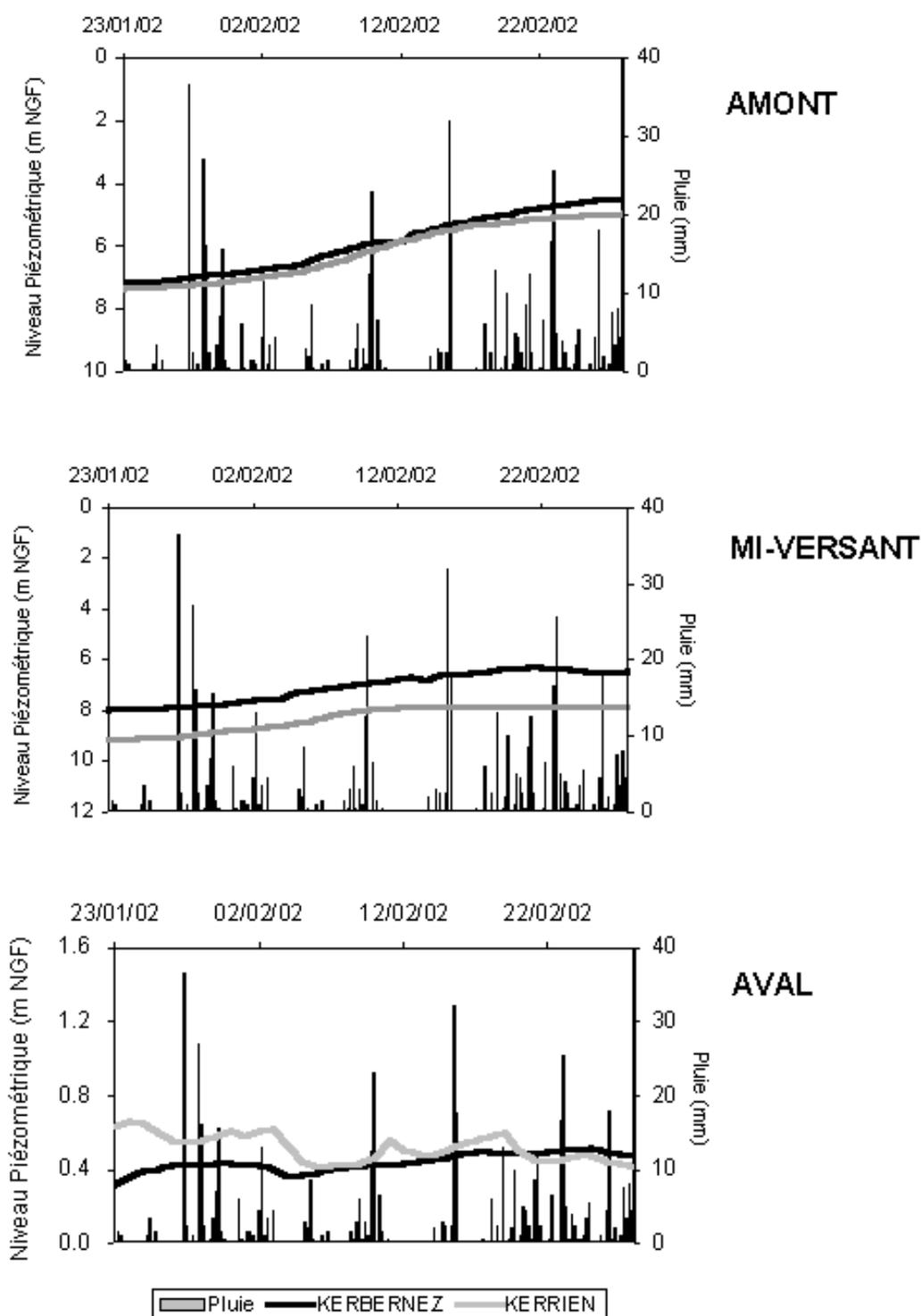


FIG. 3.7 – Dynamique événementielle de la nappe à l'amont, mi-versant et à l'aval des bassins versants de Kerbernez et Kerrien.

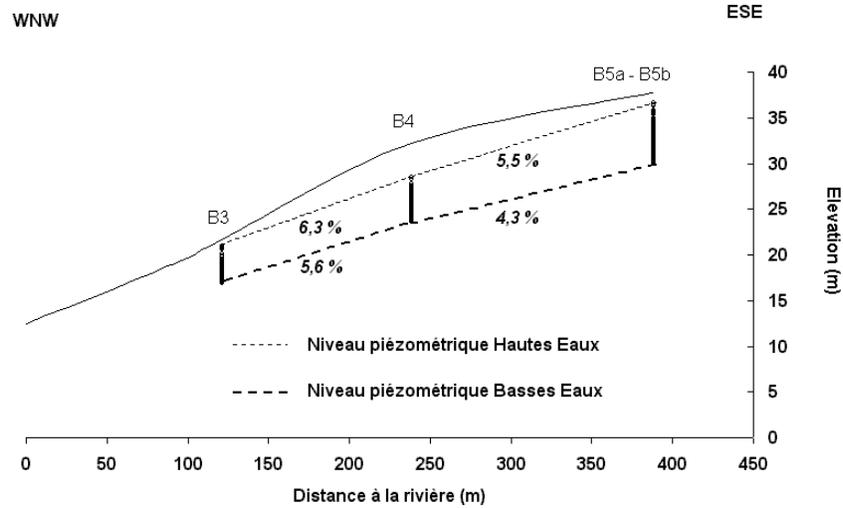


FIG. 3.8 – Surfaces piézométriques hautes eaux et basses eaux le long du transect B : bassin versant de Kerbernez. Les gradients piézométriques amont et aval sont indiqués en %.

3.2.4 Etude des relations nappe / débit

Gradients piézométriques

Les gradients piézométriques calculés le long des deux principaux transects des bassins versants de Kerbernez et Kerrien présentent des différences spatiales importantes (Fig. 3.8 et 3.9). Les gradients piézométriques sont constants le long du versant de Kerbernez (Transect B, Fig. 3.8), alors que le gradient piézométrique amont du bassin versant de Kerrien est deux fois plus fort que le gradient aval (Transect F, Fig. 3.9).

Les différences entre les périodes de hautes et basses eaux sont peu marquées, le gradient piézométrique étant de manière générale plus fort pendant les périodes de hautes eaux. La différence de gradient piézométrique entre les deux bassins versants peut s'expliquer par des différences de gradients topographiques (cf. chapitre 2). L'existence de la zone humide du bassin versant de Kerrien peut en partie être due au contraste de gradients piézométriques entre l'amont et l'aval, créant une zone de convergence et de stagnation des flux d'eau venant de l'amont.

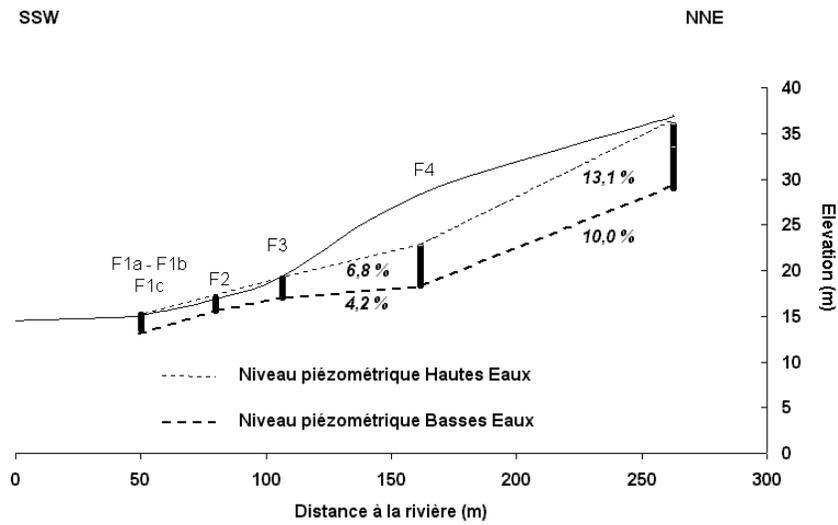


FIG. 3.9 – Surfaces piézométriques hautes eaux et basses eaux le long du transect *F* : bassin versant de Kerrien. Les gradients piézométriques amont et aval sont indiqués en %.

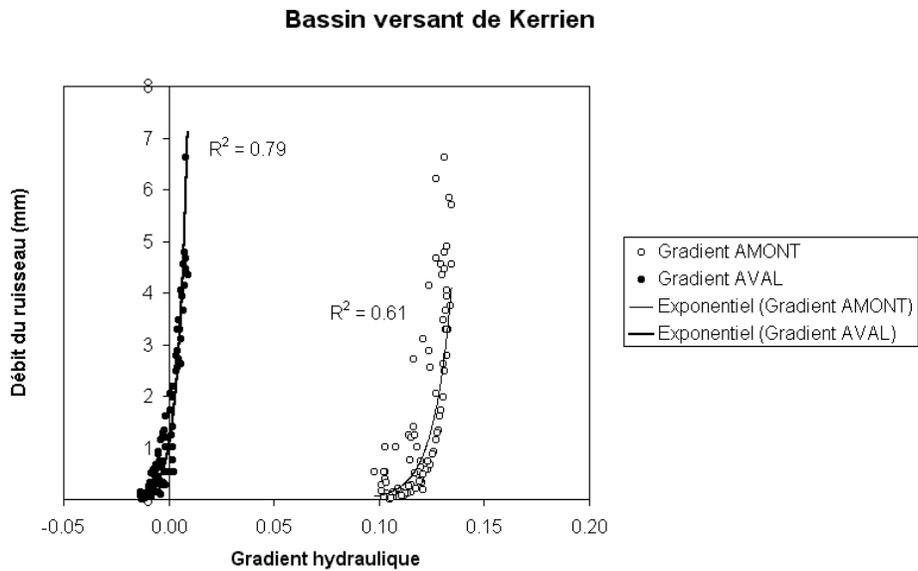


FIG. 3.10 – Relation entre débit et gradient piézométrique à l'amont et à l'aval du bassin versant de Kerrien.

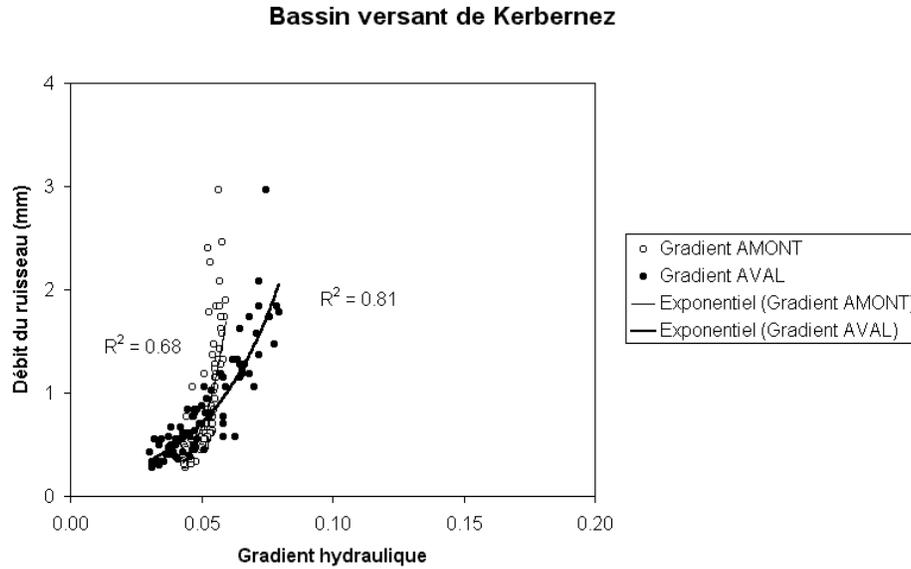


FIG. 3.11 – Relation entre débit et gradient piézométrique à l'amont et à l'aval du bassin versant de Kerbernez.

Relation entre le gradient piézométrique et les débits

L'étude des relations entre les débits de la rivière et les gradients piézométriques apporte une information supplémentaire sur le fonctionnement hydrologique des bassins versants. Les figures 3.11 et 3.10 présentent les relations entre les débits des deux ruisseaux et les gradients piézométriques calculés à l'amont et à l'aval des deux bassins versants, pour les années A et B. Le gradient piézométrique calculé à l'amont des bassins versants est le rapport entre la différence de charges mesurées dans les piézomètres situés à l'amont et ceux situés à mi-versant, sur la distance entre les deux piézomètres. Le gradient piézométrique calculé à l'aval des bassins versants est le rapport entre la différence de charges mesurées dans les piézomètres les plus proches de la rivière et la charge dans la rivière sur la distance des piézomètres à la rivière. Les résultats montrent que la relation entre les gradients piézométriques (calculés à l'amont et à l'aval) et le débit de la rivière est de type exponentielle. Les débits de la rivière du bassin versant de Kerrien sont contrôlés majoritairement par les gradients piézométriques amont, la variabilité des gradients piézométriques aval n'expliquant qu'une faible variabilité des débits (Fig. 3.10). Inversement, les variations de débits de la rivière du bassin versant de Kerbernez sont principalement contrôlées par les variations de gradients piézométriques à l'aval, les variations de gradients piézométriques à l'amont n'expliquant qu'une faible variabilité des débits (Fig. 3.11).

La relation gradient/débit apporte une confirmation sur les phénomènes de circulations souterraines évoqués pour expliquer les soldes positifs des bilans hydrologiques. En effet, les très faibles débits d'étiage du bassin versant de Kerrien correspondent à des gradients piézométriques proches de 10%. Cette observation pourrait expliquer une partie des écoulements d'eau non exportée aux exutoires des bassins versants.

Synthèse

Les résultats présentés dans les paragraphes précédents ont mis en évidence des similitudes et différences de fonctionnement hydrologique des bassins versants de Kerbernez et Kerrien. Les fluctuations piézométriques à l'amont et à mi-versant des deux bassins versants présentent des dynamiques et amplitudes de variations similaires. De même, les valeurs de porosités de drainage estimées à l'amont des deux bassins versants par étude de la réactivité de la nappe aux pluies sont similaires. En revanche, un certain nombre de différences ont été mises en évidence. Elles concernent :

- les soldes de bilans hydrologiques, la différence entre entrées et sorties étant globalement plus faible pour le bassin versant de Kerrien.*
- les écoulements de surface, l'amplitude des variations de débits, ainsi que les lames d'eau écoulées étant plus fortes pour le bassin versant de Kerrien que pour le bassin versant de Kerbernez.*
- la dynamique des fluctuations piézométriques dans les zones de bas-fond, plus importante pour le bassin versant de Kerrien, induite par de plus faibles porosités de drainage dans la zone de bas-fond de ce bassin.*
- les gradients piézométriques, contrastés entre l'amont et l'aval du bassin versant de Kerrien, équivalents entre l'amont et l'aval du bassin versant de Kerbernez.*

Ces résultats indiquent que le fonctionnement hydrologique du bassin versant de Kerrien est plus superficiel que celui du bassin versant de Kerbernez. Les forts gradients piézométriques à l'amont du bassin versant de Kerrien induisent un contrôle majoritaire de la nappe amont dans la formation des débits. En revanche, les plus faibles gradients piézométriques à l'amont du bassin versant de Kerbernez induisent un fonctionnement hydrologique marqué par une plus forte inertie. Les variations tamponnées des écoulements de surface ainsi que les soldes de bilans hydrologiques plus importants pour Kerbernez que pour Kerrien, sont des conséquences d'un tel fonctionnement hydrologique.

Considérant que les deux bassins versants sont marqués par des différences en terme de fonctionnement hydrologique, nous pouvons présager des conséquences sur la composition chi-

mique de l'eau des rivières. L'étude du fonctionnement hydrologique a ainsi été complétée par l'étude de la variabilité spatiale et temporelle des teneurs en nitrate et en chlorure dans la nappe.

3.3 Etude hydrochimique des bassins versants de Kerbernez et Kerrien

Cette partie s'attache à définir la variabilité spatio-temporelle des teneurs en nitrate dans les eaux souterraines, et les processus hydrologiques impliqués, se basant sur la connaissance des entrées (concentration en nitrate de l'eau de recharge de la nappe), des sorties (concentrations mesurées aux exutoires des bassins versants) et des concentrations actuelles en certains points des bassins versants (concentrations mesurées dans les eaux souterraines).

3.3.1 Variabilité spatio-temporelle des teneurs en nitrate et processus hydrologiques impliqués

L'étude de la variabilité spatiale et temporelle des teneurs en nitrate dans les eaux souterraines des bassins versants de Kerbernez et Kerrien a permis de mettre en avant les processus hydrologiques contrôlant ces variations. Afin de distinguer les effets des biotransformations du contrôle hydrologique, les variations spatiales et temporelles des teneurs en nitrate ont été étudiées parallèlement aux teneurs en chlorure et en brome, considérés comme deux éléments conservatifs¹. Cette partie de l'étude hydrologique et hydrochimique des bassins versants de Kerbernez et Kerrien a fait l'objet d'une publication scientifique. Une discussion générale synthétise les principaux résultats et conclusions à la suite de l'article.

¹L'ensemble des données chimiques est contenu dans l'annexe 3 (moyennes et écart-types des paramètres physico-chimiques et des teneurs en solutés en périodes de basses et hautes eaux sur la globalité des points de prélèvement)

Seasonal and inter-annual variations of nitrate and chloride in streamwaters related to spatial and temporal patterns of groundwater concentrations in agricultural catchments.

Martin, C.^{(*)1}, Aquilina, L.², Gascuel-Oudou, C.¹, Molénat, J.¹,
Faucheux, M.¹ and Ruiz, L.¹

¹ IFR CAREN - Sol - Agronomie - Spatialisation ; UMR INRA - ENSA Rennes ; 65 rue de Saint-Brieuc, CS84215, 35042 Rennes Cedex, FRANCE.

² IFR CAREN - Géosciences Rennes ; UMR 6118 CNRS-Univ. Rennes1 ; Campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cedex, FRANCE.

Soumis à Hydrological Processes le 08 Novembre 2002, renvoyé après corrections le 2 Mai 2003, accepté le 12 Mai 2003.

Abstract

Nitrate concentrations in streamwater of agricultural catchments often exhibit inter-annual variations which are supposed to result from land use changes, as well as seasonal variations mainly explained by the effect of hydrological and biogeochemical cycles. In catchments on impervious bedrock, seasonal variations of nitrate concentrations in streamwater are usually characterised by higher nitrate concentrations in winter than in summer. However, intermediate or inverse cycles with higher concentrations in summer are sometimes observed. An experimental study was carried out to assess the mechanisms that determine the seasonal cycles of streamwater nitrate concentrations in intensive agricultural catchments. Temporal and spatial patterns of groundwater concentrations were investigated in two adjacent catchments located in south-western Brittany (France), characterised by different seasonal variations of streamwater nitrate concentrations. Wells were drilled across the hillslope at depths ranging from 1.5 to 20 m. Dynamics of the water table were monitored and the groundwater nitrate and chloride concentrations were measured weekly over two years. Results highlighted that groundwater was partitioned into downslope domains, where denitrification induced lower nitrate concentrations than into midslope and upslope domains. For one catchment, high subsurface flow with high nitrate concentrations during high water periods and active denitrification during low water periods explained the higher streamwater nitrate concentrations in winter than in summer. For the other catchment, the high contribution of groundwater with high nitrate concentrations smoothed or inverted this trend. Bromide/chloride ratio and nitrate concentrations increasing

with depth argued for an effect of past agricultural pressure on this catchment. The relative contribution of flows in time and correlatively the spatial origin of waters, function of the depth and the location on the hillslope, and their chemical characteristics control seasonal cycles of streamwater nitrate concentrations and can influence their inter-annual trends.

Keywords : shallow groundwater, agricultural catchments, streamwater, nitrate, chloride, bromide, denitrification, seasonal variations.

(*) Corresponding author :

Institut National de la Recherche Agronomique (INRA) ;

UMR INRA-ENSA Sol-Agronomie-Spatialisation ;

65 rue de Saint-Brieuc, CS84215, 35042 Rennes Cedex, France.

Phone (33) 2 23 48 54 32 ; fax (33) 2 23 48 54 30 ;

e-mail : martin@roazhon.inra.fr

1. INTRODUCTION²

Nitrate concentrations in streamwater of agricultural catchments vary inter-annually and seasonally. Inter-annual variations of nitrate concentrations in streams have been extensively studied (Worall and Burt, 2001 ; Neill, 1989 ; Berka *et al.*, 2001 ; Feijoo *et al.*, 1999) and are generally attributed to land-use changes (Whitehead *et al.*, 2000 ; Honisch *et al.*, 2002). However, many results highlight the poor correlation between nitrogen lost by agricultural soils and nitrate concentrations in streamwater, implying nitrogen storage in soil and/or in groundwater within the catchment (Böhlke and Denver, 1995 ; Modica *et al.*, 1998 ; Puckett and Cowdery, 2002 ; Molénat *et al.*, 2002, Ruiz *et al.*, 2002a). Seasonal variations of nitrate concentrations in streams were poorly studied despite being helpful for a better understanding of inter-annual trends (Ohte *et al.*, 2003). Usually, in agricultural catchments, nitrate concentrations are high in winter, during the rainy period, and low in summer, during the dry period (Neill, 1989 ; Reynolds *et al.*, 1992). This pattern, that will be called as " classical cycle " in this paper, may be due to hydrological and/or biochemical processes. Supply-limited and transport-controlled processes are the two main hypothesis cited to explain these seasonal variations of nitrate concentrations in streamwater (Trudgill *et al.*, 1991, Mitchell, 2001). In the case of supply-limited processes, nitrates produced in the soil by biogeochemical processes such as summer mineralization get flushed into the stream during rainy period (Boyer *et al.*, 1996 ; Creed and Band, 1998 ; Worall and Burt, 2001). According to the transport-controlled hypothesis, nitrogen is temporarily stored in the vadose zone or in the groundwater. In such a case, nitrate transfer is controlled by water table fluctuation which induces variation of the hydrological flowpath contribution to the stream discharge (Schnabel *et al.*, 1993 ; Molénat *et al.*, 2002 ; Petry *et al.*, 2002). According to these authors, during winter, high nitrate concentration in streamwater is due to higher contribution of nitrate-rich hillslope shallow groundwater, while during summer streamwater mainly comes from denitrified bottomland groundwater (Altman and Parizek, 1995 ; Hill, 1996) and deep fractured aquifer (Pauwels *et al.*, 2001). However, other seasonal cycles of nitrate concentrations were observed in streamwater. Betton *et al.* (1991) showed in their study based on the analysis of NO₃-N concentrations in 743 british rivers, that about 80 % of catchments exhibit classical cycles, whereas 20 % exhibit no or inverse cycles. Inverse cycles of nitrate concentrations have been observed in agricultural catchments, attributed to the flush of the nitrogen mineralised in summer in peatlands areas (Michelin, 2001) and in forested catchments, where they have been related both to hydrological (Ohte *et al.*, 2003) and in-stream control via high rates of nutrient uptake during spring and autumn

²Les parties 1 à 3 ayant été préalablement détaillées, il n'est pas nécessaire de les relire.

(Mulholland and Hill, 1997). This paper aims to identify which mechanisms produce different seasonal patterns of nitrate concentrations in streamwaters in a case of intensive agricultural catchments characterised by high nitrogen input. An experimental approach was developed in the field to assess the spatial and temporal variations of nitrate concentrations in two small adjacent catchments, one with a classical cycle, the other with a different pattern. Hydrological behaviour, spatial and temporal variations of nitrate and chloride concentrations in groundwaters are used to study the processes involved in streamwater seasonal variations of nitrate concentrations.

2. FIELD SITE DESCRIPTION

The Kerbernez site (Figure 3.12)³ has been described previously (Ruiz *et al.*, 2002a). It is located in south-western Brittany (France) (47°57'N-4°8'W). The climate is oceanic, mean annual precipitation and potential evapotranspiration (calculated for the last decade) are 1185 and 620 mm, respectively. Mean monthly temperatures reach a minimum in January (6.1°C) and a maximum in July (17.6°C). The site is composed of six sub-catchments. Two first-order adjacent catchments are chosen to carry out the experimental approach, i.e. : the Kerrien catchment (0.095 km²) and the Kerbernez catchment (0.12 km²). The outlet elevations of these two catchments are about 13 m above sea level. The bedrock is granite, overlain by weathered material, with mean thickness of about 20 m (Legchenko *et al.*, in press). Soils are mainly sandy loam. The upper horizon (0-20 cm) presents a high organic matter content (45 to 60 g.kg⁻¹). Average soil depth estimated by soil survey is about 80 cm. Soils are well drained except in the relatively narrow bottomlands where hydromorphic soils are found. Land use is mainly agricultural. Most arable fields (43% of cultivated surface) which grow alternatively maize and cereals are farmed intensively, including importation of pig slurry and cattle manure. Most of the grasslands (40% of the cultivated surface) are intensively grazed by dairy cows (Ruiz *et al.*, 2002a). The catchments are characterised by the presence of shallow groundwater developed perennially in the weathered granitic material. Relations between streamwater quality and agricultural practices were studied by comparing the amount of nitrogen excess, using annual nitrogen budgets, with the annual nitrate streamwater fluxes (Ruiz *et al.*, 2002a) (Figure 3.13). Results highlighted the poor correlation between nitrogen inputs and outputs, stressing that nitrogen storage in soil and groundwater affects stream chemistry. The Kerrien catchment was characterised by a classical cycle of streamwater nitrate concentrations, while

³Pour être cohérent avec le reste du manuscrit, la numérotation des figures et tables a été modifiée par rapport à la version originale de l'article.

the Kerbernez catchment showed inverse cycles for some years (1993-1994-1999-2000) and little variations for the other years (Figure 3.13). Spectral analysis was carried out, showing significant seasonality of streamwater nitrate concentrations for the Kerrien catchment (90 to 130 days frequency, with a range of variation from 20 to 30 mg $\text{NO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$), whereas no significant seasonality was found for the Kerbernez catchment. In the following, for the sake of clarity, the Kerrien catchment will be called the CC catchment for Classical Cycle and the Kerbernez catchment the NCC catchment for Non Classical Cycle.

3. METHODS

3.1 Experimental design and monitoring

An automatic weather station, located 500 m away from the catchments, recorded hourly rainfall and the parameters required to calculate potential evapotranspiration by Penman formula (mean temperatures, mean relative humidity, global radiation, wind velocity). Catchment outlets were equipped with V-notch gauging stations for weekly discharge measurements. Discharges have been measured since 1997. Nineteen wells were drilled at the beginning of 2001 along the hillslope at different depths and slope positions (Figure 3.12). The shallower wells have a depth of about 1.5 m (screened on the last 30 cm only), and the deeper ones have depths of 15 and 20 m (screened on the last meter only). Wells monitoring began in spring 2001. Three additional wells were drilled in winter 2002 at depths of 3, 5 and 10 m on the upslope domain of the NCC catchment. Fluctuations of the water table were automatically recorded on 6 wells (B5B and F5B in the upslope domain, B4 and F4 in the midslope domain, A1B and F1B in the downslope domain) using a 15-minute time step, and measured weekly on the other wells. Measurements were also carried out from an old well (FW) of about 5 m deep, located in a farm, close to the spring of the stream in the CC catchment.

3.2 Sampling and laboratory analysis

Groundwater and streamwater samples were collected from Jan. 2001 to Sep. 2002, weekly in winter and spring, bi-monthly in summer and fall. Rainwater was collected and stored at 4°C and a composite sample was analysed monthly. Streamwater was not sampled during storm events, in order to avoid dilution effects. Longitudinal profiles of nitrate and chloride concentrations in streamwaters of the CC and NCC catchments were determined for two dates : i- during predominant baseflow conditions (05 Dec. 2001), ii- during high discharge

(14 Feb. 2002). Water samples were filtered in the field through a $0.20\mu\text{m}$ membrane before conditioning, and then stored in the dark at less than 4°C before analysis. Nitrate and chloride concentrations were analysed by DIONEX DX 100 ionic chromatography (precision of 3 and 5%, respectively). Bromide was analysed by DIONEX DX 120 ionic chromatography for three sampling dates, in rainwater, streamwater and groundwater samples.

4. RESULTS

4.1 Discharge and groundwater variations

The monitoring period comprised two contrasting hydrological years (Figure 3.14). The first year (Oct. 2000 to Sep. 2001) was very wet, with a total precipitation of 1760 mm and a potential evapotranspiration of 690 mm. The second year (Oct. 2001 to Sep. 2002) was drier, with a total precipitation of 986 mm and a potential evapotranspiration of 697 mm. The precipitation was slightly lower than the mean annual precipitation. Peaks of stream discharge were reached in winter. The range of discharge variations differed from one catchment to the other. The CC catchment was marked by very high discharge in winter and almost drying out in late summer to autumn. On the other hand, the NCC catchment maintained relatively high discharges during the summer, while winter discharges were moderate. The two studied years were very different, with discharge peaks of the first year being more than twice as that of the second year. The annual variations of the water table on hillslopes showed the same range in both catchments but were different for the two studied years. The range of variation in the upslope domain was 7 m in the first year, against 2 m in the second year. The water table was 2 m below ground surface in winter 2000-2001, against 4-5 m in winter 2001-2002. In the downslope domain, the range of annual variations of the water table was less than 1 m for both catchments and during the two hydrological years, the water table levels closer to the ground surface compared to the upslope domain. Piezometric maps drawn for high water period (HWP) and low water period (LWP) showed similarities between the two catchments in term of groundwater elevations and fluctuations (Figure 3.15). For NCC catchment, piezometric gradients were quite the same in space and time (4.8% and 4% during LWP, and 5.7% and 4.6% during HWP, in upslope and downslope domains, respectively). For CC catchment, piezometric gradients differed in upslope and downslope domains, with 10% against 4.5% during LWP, and 11% against 5.3% during HWP, respectively.

4.2 Water chemistry

For water chemistry, the analysis was focused on samples collected during the second hydrologic year (2001-2002) because i- the climate of this year was close to mean annual values, ii- the seasonal variations of nitrate concentrations in streamwater were more pronounced during this year, iii- the year 2000-2001 was affected by dilution processes, due to exceptional precipitation which smoothened the seasonal variations of nitrate concentrations both in stream and groundwater. The whole studied period began from 1st Aug. 2001 to 31st Oct. 2002. It was divided into two sub-periods, with stream discharges statistically different : i) Low Water Period (LWP) from 1st Aug. 2001 to 05 Dec. 2001 and from 07 Aug. 2002 to 31st Oct. 2002 and ii) High Water Period (HWP) from 18 Dec. 2001 to 24 Jul. 2002 (Tables 3.4 and 3.5, figure 3.14). The interpretation was based on nitrate concentrations and chloride concentrations, chloride being considered as a conservative element (Altman and Parizek, 1995).

4.2.1 Rainwater

Mean values (weighted by the amount of rainfall) of rainwater concentration were 1.0 ± 0.4 mg $\text{NO}_3^- .L^{-1}$ and 11.3 ± 5.7 mg $\text{Cl}^- .L^{-1}$. Chloride concentrations were higher in winter with a maximum value of 22 mg $\text{Cl}^- .L^{-1}$.

4.2.2 CC catchment

In the CC catchment, downslope, midslope and upslope domains were characterised by different types of water, with regards to nitrate and chloride concentrations and variability (Table 3.4, figure 3.16a). In the downslope domain (F1A&B&C, D2 wells), nitrate concentrations were either zero or low (less than 16 mg $\text{NO}_3^- .L^{-1}$) during most of the year, even up to 10 m in depth. Chloride concentrations were relatively high and variable (15-39 mg $\text{Cl}^- .L^{-1}$) during the same period. In this downslope domain, nitrate and chloride concentrations of HWP and LWP were not statistically different. In the upslope and midslope domains, which also differed by the water table depth, the groundwater chemical compositions differed. In the upslope domain, at a depth of 15 to 20 m (F4-F5A&B wells), mean nitrate concentrations were close to 58 mg $\text{NO}_3^- .L^{-1}$ and rather constant throughout the year ($SD=2.4$), whereas in the midslope domain, at depth of 3 to 5 m, nitrate concentrations ranged from 17 to 86 mg $\text{NO}_3^- .L^{-1}$ (C2, D3, F2, FW wells), with a SD of 11.4. Likewise, chloride concentrations were lower and less variable (28 to 36 mg $\text{Cl}^- .L^{-1}$, $SD=1.6$) in the upslope domain, compared to the midslope domain (30 to 51 mg $\text{Cl}^- .L^{-1}$, $SD=4.9$). Nitrate concentrations were statistically different between HWP and LWP, only for the midslope domain, with higher concentrations measured

during the LWP. Streamwater exhibited variations of both nitrate (31-64 mg $\text{NO}_3^- .L^{-1}$) and chloride concentrations (33-43 mg $\text{Cl}^- .L^{-1}$). Stream nitrate concentrations were statistically different between HWP and LWP, with higher concentrations measured during the HWP (Figure 3.17a). Chloride concentrations in the streamwater were not statistically different between HWP and LWP.

4.2.3 NCC catchment

Downslope, midslope and upslope domains of the NCC catchment were characterised by different types of water, which also differed by their depth in the downslope and midslope domains (Table 3.5, figure 3.16b). In the downslope domain, nitrate concentrations were always close to zero at a depth of 1.5 m (A1A well), while chloride concentrations varied from 13 to 24 mg $\text{Cl}^- .L^{-1}$. At a depth of 5 m (A1B well), mean nitrate and chloride concentrations were quite high (76 mg $\text{NO}_3^- .L^{-1}$ and 50 mg $\text{Cl}^- .L^{-1}$, respectively). Whatever the depth below ground surface, nitrate concentrations were not statistically different between HWP and LWP. So the area with nitrate concentration close to zero is small in depth and extension. In the midslope domain, nitrate and chloride concentrations increased with depth, as shown for the two couples of wells A2/A3 and B3/B4. Mean nitrate concentrations of 48 mg $\text{NO}_3^- .L^{-1}$ were measured at a depth of 5 m (B3 well), compared to 112 mg $\text{NO}_3^- .L^{-1}$ at a depth of 15 m (B4 well). Likewise, mean chloride concentrations of 34 mg $\text{Cl}^- .L^{-1}$ were measured at a depth of 5 m, compared to 52 mg $\text{Cl}^- .L^{-1}$ at a depth of 15 m. Moreover, standard deviations of nitrate and chloride concentrations were higher at a depth of 5 m compared to 15 m. Both nitrate and chloride concentrations in deeper wells showed seasonal variability (concentrations statistically different between HWP and LWP). In the upslope domain, mean concentrations of 74 mg $\text{NO}_3^- .L^{-1}$ and 44 mg $\text{Cl}^- .L^{-1}$ were measured during the whole period. As in the midslope domain, nitrate concentrations were statistically different between HWP and LWP, but not chloride concentrations. In the streamwater, mean concentrations for the whole period were 70 mg $\text{NO}_3^- .L^{-1}$ and 43 mg $\text{Cl}^- .L^{-1}$. Neither nitrate nor chloride concentrations were statistically different between HWP and LWP. The analysis of the temporal variations of stream water showed that the previously defined periods were not convenient. If a shorter HWP was considered (from 23 Jan. 2002 to 23 Jun 2002), then streamwater and groundwater nitrate concentrations were statistically different between LWP and HWP, with very small differences between them (Figure 3.17b).

4.3 Longitudinal profiles of streamwater nitrate concentrations

Streamwater of the CC catchment was characterised by longitudinal variations of nitrate concentrations, mainly during the period of low discharge (Figure 3.18). During the LWP, nitrate concentrations along the stream gradually decreased from the upper reaches of the stream to the outlet. This decrease was much less significant after resumption of the winter regime (HWP). In the NCC catchment, nitrate concentrations were constant along the stream for the both periods (data not presented).

5. DISCUSSION

5.1 Groundwater dynamics and stream discharge

The stream discharges of the two catchments are very different for the LWP as well for the HWP, whereas the annual range of water-table variation is the same for the two catchments (Figure 3.14). During the HWP, the base flow in the CC catchment is higher than in the NCC catchment, whereas during the LWP, stream discharges in the NCC catchment are higher. It is assumed that discharges in the NCC catchment are more sustained by the hillslope groundwater than in the CC catchment. Actually, these differences in stream discharge variations along the year reflect the specific characteristics and behaviour of each catchment groundwater. Indeed following geophysical investigations, the difference of groundwater transmissivity (estimated by Magnetic Resonance Sounding) exceeds one order of magnitude with values of $1.8 \pm 0.9 \cdot 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ and $2.6 \pm 1.3 \cdot 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ respectively in the CC and NCC catchments (Legchenko *et al.*, in press). The geophysical survey has also showed that the weathered material was thicker in the NCC catchment than in the CC catchment, and that the clay content in the weathered layer was higher in the NCC catchment, inducing lower hydraulic conductivity in the NCC catchment than in the CC catchment. Then, the combination between higher hydraulic gradients and higher hydraulic conductivity on the hillslope of the CC catchment imply a higher contribution of the shallow groundwater to the stream discharge in the CC catchment during HWP, while stream discharges variations in the NCC catchment are buffered by the higher volume of the shallow groundwater, with low hydraulic conductivity. Thus, in this context, groundwater fluctuations that are the same on the two catchments do not explain the difference in stream discharges and seasonal variations of nitrate concentrations in streamwater between the two catchments.

5.2 Spatial variations and origin of the groundwater chemistry

In the two catchments, groundwater can be classified following two groups with regards to chloride and nitrate concentrations : 1- nitrate-rich groundwater that are observed mainly in the midslope and upslope domains of catchments, 2- and nitrate-poor groundwater that are observed in downslope domains. In the two groups, chloride concentrations exceed the rain water concentrations (Tables 3.4 and 3.5). Even in considering a concentration factor of 2 (average precipitation/average recharge) modified by evapotranspiration (ET) processes, chloride concentrations in soil would range from 10 to 45 mg $Cl^- .L^{-1}$, with a mean of 25 mg $Cl^- .L^{-1}$ (Appelo and Postma, 1999). These values are close to concentrations of the second group (downslope domain of CC and NCC catchments) but are much lower than concentrations of the first group (midslope and upslope domains). High chloride concentrations of the first group may be attributed to agricultural practices, which induce high concentration levels in soil by the use of mineral fertilisers with chloride as KCl, pig slurry and cattle manure, particularly in upslope and midslope domains. In the first group, nitrate concentrations are higher in the NCC catchment compared to the CC catchment (Figure 3.16). This difference could be related either to i- more pronounced evapotranspiration in the NCC catchment, related to a thicker and less permeable unsaturated zone; or ii- to the agricultural practices history of the catchments. The two catchments are too small and too close to validate the first hypothesis. Agriculture history is more likely to explain the differences. Indeed, in the past (1980-1990), agriculture was more intensive on the NCC catchment than on the CC catchment (deduced from farmer's survey), as the contrary to the nine year period (1993-2002). Agricultural practices can be highlighted by observation of the Cl-Br ratio (Figure 3.19) (Davis *et al.*, 2001; Hudak, 2003). Concentration of rainwater modified by ET processes define a line that goes from the rainwater end-member, close to zero, towards the seawater end-member (Appelo and Postma, 1999). Cl-Br ratios of the two catchments are shifted compared to the rainwater-seawater ratio. High Br and Cl concentrations in the NCC catchment than in the CC catchment ($P=0.05$) could be related to fertilisers spread in the fields, confirming the different history of the two catchments and the higher anthropic pressure in NCC catchment than in CC catchment. High bromide concentrations and low chloride concentrations are related to the downslope domain of the two catchments and could be explained by the complex formed with organic matter. In the second group (nitrate-poor groundwater), the zero, or almost zero, nitrate concentration is likely to result from denitrification processes occurring in the downslope domains of both catchments, where conditions are reducing and organic matter content is high (data not presented) (Hill, 1996). If denitrification processes in stream riparian areas has been often reported to occur on the 0-1m soil horizon (Ambus and Lowrance, 1991), denitrified groundwater in the downslope domain of the CC catchment extend largely down to 10 m depth.

5.3 Relative contribution of the spatial domain of the groundwater to the stream

5.3.1 CC catchment

Data collected on the CC catchment agree well with a two compartment mixing model (Molénat *et al.*, 2002) which imply that processes controlling seasonal variations of streamwater nitrate concentrations are transport rather than supply-controlled (Ruiz *et al.*, 2002b). Supply-controlled processes, such as the flushing hypothesis of (Creed and Band, 1998) can not be invoked in our case, because except in the downslope domains, nitrate concentrations are quite high, even in subsurface soils, and with low temporal variations. Following a two compartment mixing model, streamwater nitrate concentrations result from a mixing of a nitrate-rich groundwater component (midslope and upslope domains) with a nitrate-poor groundwater component (downslope domain) (Figure 3.16a). Contribution of each component varies along the year with the contribution of the first domain being the highest during the HWP and the lowest during the LWP (Figure 3.17a). This functioning can be seen especially when looking at nitrate concentration in streamwater and in groundwater (Figure 3.16a). During LWP, low nitrate concentrations in the stream can be explained by the contribution of the denitrified groundwater of the downslope domain. Despite the depth of this area, nitrate concentrations of the streamwater stay at a high mean level of $48 \text{ mg NO}_3^- .L^{-1}$, with low values of $31 \text{ mg NO}_3^- .L^{-1}$. These concentrations could be explained by a noticeable contribution of the hillslope. Generally mixing model does not imply any process explaining how different water types mix to compose streamwater. In this study, nitrate concentrations measured along the stream in the CC catchment during HWP and LWP show that mixing does not occur uniformly along the stream but that groundwater in midslope and upslope domains discharges mainly in the stream head area whereas contribution of the groundwater in the downslope domain is spatially distributed along the stream. Indeed, nitrate decrease along the stream observed during LWP, shows that the nitrate-poor groundwater discharges laterally along the stream leading to a dilution of nitrate concentration in the streamwater (Figure 3.18). In HWP, the contribution of these downslope domain decreases compared to the nitrate-rich groundwater and dilution is less intensive leading to smaller decrease of streamwater nitrate concentration along the stream. To obtain a rough quantification of respective contributions of each domain for each period, we can apply a chemical mixing model between three components by using mean nitrate and chloride concentrations. Because calculations are made for only two dates, we consider that chemical mixing is conservative. As deduced in a similarly context in Brittany

(Clément *et al.*, 2002), static analysis of end-members mixing provide a mean contribution of the downslope domain of 28% during LWP and 5% during HWP. Midslope domain contribution ranges from 63% during the LWP to 75% during the HWP. Upslope domain contributes for only 9% during the LWP, against 20% during HWP. These results must be considered with caution because end-members concentrations vary in time and are not independent, and do not allow to perform an endmember analysis as generally used (Christophersen *et al.*, 1990).

5.3.2 NCC catchment

At first sight, unlike the CC catchment, a two compartment mixing model does not fit the seasonal variations of nitrate concentrations in the streamwater of the NCC catchment, because nitrate concentrations are not significantly different during the whole hydrological cycle. However, it could also be considered that the NCC catchment represents an extreme case of the mixing model. In this case, contribution rate to streamwater of one domain would be quite low compared to the other domain. In the NCC catchment, the contribution rate to stream of the downslope domain with nitrate-poor concentrations is particularly low because it does not have a large extend. Indeed, piezometers relatively close to the stream, such as B3 and A2 present quite high nitrate concentrations (Figure 3.12, Table 3.5). Actually, only the nitrate-rich groundwater seems to contribute significantly to stream water (Figures 3.16a et 3.17a). Moreover, restricted period for which nitrate concentrations in streamwater were significantly different was determined from groundwater fluctuations in upslope domain, confirming the high impact of groundwater on stream discharges. So, it seems that streamwater nitrate concentrations variations result mainly from spatial variability of nitrate concentrations in the nitrate-rich groundwater. Indeed, a vertical positive gradient of concentrations is observed in the upslope domain (Figure 3.20). It may be assumed that, during LWP, low water-table levels imply a higher contribution of the more concentrated levels of groundwater to the streamwater, whereas, during HWP, the relative contribution from the less concentrated levels of groundwater to the stream would be higher, which could result for some years, in a decrease of nitrate concentrations in streamwaters. Such a hypothesis was assumed by (Burns *et al.*, 1998) to explain high nitrate concentrations in summer in the Catskill Mountain catchments, USA. These authors suggested that deep groundwaters with high nitrate concentrations may be an important source of nitrate for surface waters during periods of baseflow. Recently, the same mechanisms based on a chemical stratification in the groundwater was also invoked for other catchments (Ohte *et al.*, 2003).

As a conclusion of the analysis of the two catchments analysis, we propose that processes controlling seasonal variations of nitrate concentrations in the streamwater of CC and NCC catchments are different (Figure 3.21). In the CC catchment, the main process might be the mixing in variable proportion of shallow groundwater from upslope and midslope domains with denitrified groundwater in the downslope domain. In the NCC catchment, the vertical stratification of the groundwater concentrations might explain the observed variations in the streamwater. Such differences on two adjacent catchments as already been observed for Chesterville Branch and Morgan Creek catchments (Böhlke and Denver, 1995). Results obtained in the CC and NCC catchments highlight the importance of considering spatial patterns of nitrate concentration in groundwater (i.e. partition into domains or vertical stratification) to explain seasonal cycles of nitrate concentrations in streamwater.

5.4 Catchment response time

Ruiz *et al.* (2002a) have shown that there is no direct relationship between mean nitrogen excess and streamwater nitrate concentrations (Figure 3.13). Spatial variations of groundwater nitrate concentrations in CC and NCC catchments provide an explanation to these observations. Fundamental difference between the two catchments lies in the level and localisation of the groundwater contamination. Nitrate concentrations of the CC catchment are globally higher in the shallowest part of the groundwater, whereas nitrate concentrations of the NCC catchment are globally higher in deepest part of the groundwater (Tables 3.4 et 3.5). So it could be assumed that CC and NCC catchments are then respectively in " state of increasing nitrate stock " and " state of decreasing nitrate stock ". State of increasing nitrate stock in groundwater of the CC catchment could be related to increasing nitrogen excess (1993 to 1999) (Figure 3.13). State of decreasing nitrate stock in groundwater of the NCC catchment could be related to decreasing nitrogen excess, which is not observable on 1993 - 2002 period but is consistent with the former intensive agricultural practices (before 1993). Such an analysis leads to the conclusion that the two catchments are probably characterised by different response time, say about 5 years for CC catchment, as found for a similar case by Molénat and Gascuel-Odoux, (2002b), and more than 10 years for NCC catchment. Such differences in time response could be related with the groundwater contributions, which are more important in the midslope domain in the CC catchment, and in upslope domains in the NCC catchment.

6. CONCLUSION

Patterns of temporal and spatial variations of groundwater concentrations were investigated in two adjacent catchments, characterised by contrasted seasonal variations of streamwater nitrate concentrations. Field monitoring indicates that the groundwater is partitioned into topographic domains that differ by their nitrate and chloride concentrations. Moreover, nitrate and chloride concentrations within each topographic domain may present variations with depth. On one hand, the main process explaining seasonal cycles of streamwater nitrate concentrations could be the mixing in variable proportion of shallow groundwater from upslope and midslope domains with denitrified groundwater in the downslope domain. On the other hand, the contribution of groundwater with high nitrate concentration could smooth or inverse seasonal cycle of nitrate concentrations in the streamwater of the NCC catchment. These conclusions, drawn from a static analysis, imply that hydrology and nitrate chemistry of each catchment is mainly dominated by different flowpaths. Further studies have to be carried out to test how compatible are these flowpaths with a dynamic hydrological modelling of the catchments. By selecting two adjacent catchments, we emphasize that investigating spatial and temporal variations of groundwater concentrations allowed us to take into account of the contamination degree, the agricultural pressure and the time response of the catchments. Combination of these three factors lead future research to consider long delay between changes of agricultural practices and water quality improvement.

Acknowledgments

The authors would like to thank L. Carreaux, M. Leroy, M. Guillou, O. Hénin, Y. Quéré and B. Mahric for field and laboratory work, the "Lycée horticole de Kerbernez" and all its staff for facilitating access to the site. We also grateful to the farmers, who were always trustful and keen to provide information and allow access to their land.

References

- Altman SJ, Parizek RR. 1995. Dilution of Non-point Source Nitrate in Groundwater. *Journal of environmental quality* **24** : 707-718.
- Ambus P, Lowrance R. 1991. Comparison of Denitrification in Two Riparian Soils. *Soil Science of America Journal* **55**(4) : 994-997.
- Appelo CAJ, Postma D. 1999. Introduction to groundwater geochemistry. *Geochemistry, Groundwater and Pollution*. Balkema editions. Rotterdam. 1-21.
- Berka C, Schreier H, Hall K. 2001. Linking Water Quality with Agricultural Intensification in a Rural Watershed. *Water, Air and Soil Pollution* **127** : 389-401.

- Betton C, Webb BW, Walling DE. 1991. Recent trends in NO₃-N concentrations and loads in british rivers. *Sediment and Stream Water Quality in a Changing Environment : Trends and Explanation (Proceedings of the Vienna Symposium, August 1991)* **203** : 169-180.
- Böhlke JK, Denver JM. 1995. Combined use of groundwater dating, chemical and isotopic analyses to resolve the history and fate of nitrate contamination in two agricultural watersheds, Atlantic coastal plain, Maryland. *Water Resources Research* **31** (9) : 2319-2339.
- Boyer EW, Hornberger GM, Bencala KE, McKnight D., 1996. Overview of a simple model describing variation of dissolved organic carbon in an upslope catchment. *Ecological Modelling* **86** : 183-188.
- Burns DA, Murdoch PS, Lawrence GB, Michel RL. 1998. Effect of groundwater springs on NO₃- concentrations during summer in Catskill Mountain streams. *Water Resources Research* **34** (8) : 1987-1996.
- Christophersen N, Neal C, Hooper RP, Vogt RD, Andersen S. 1990 Modeling streamwater chemistry as a mixture of soilwater end-members. A step towards second generation acidification models. *Journal of Hydrology* **116** : 307-320.
- Clément JC, Aquilina L, Bour O, Plaine K, Burt TP, Pinay G. 2002. Hydrological flowpaths and nitrate removal rates from a riparian floodplain along a fourth-order stream in Brittany (France). *Hydrological Processes* **17** : 1177-1195.
- Creed IF, Band LE. 1998. Exploring functional similarity in the export of nitrate-N from forested catchments : A mechanistic modeling approach. *Water Resources Research* **34** (11) : 3079-3093.
- Davis SN, Cecil LD, Zreda M, Moysey S. 2001 Chlorine-36, bromide and the origin of the spring water. *Chemical Geology* **179** : 3-16.
- Feijoo C, Giorgi A, Garcia ME, Momo F. 1999. Temporal and spatial variability in streams of a Pampean basin. *Hydrobiologia* **394** : 41-52.
- Hill AR. 1996. Nitrate Removal in Stream Riparian Zones. *Journal of Environmental Quality* **25** : 743-755.
- Honisch M, Hellmeier C, Weiss K. 2002. Response of surface and subsurface water quality to land use changes. *Geoderma* **105** : 277-298.
- Hudak PF. 2003. Chloride/bromide ratios in leachate derived from farm-animal waste. *Environmental Pollution* **121** : 23-25.

- Legchenko A, Baltassat JM, Bobachev A, Martin C, Robain H, Vouillamoz JM. 2003. Magnetic Resonance Sounding application at a catchment scale. *Ground Water* (accepted for publication).
- Michelin J. 2001. Dénitrification naturelle en Champagne crayeuse : rôle des zones humides. Approche à l'échelle d'un petit bassin versant. PhD Thesis. Institut National Agronomique Paris-Grignon. France. 100pp.
- Mitchell MJ. 2001. Linkages of nitrate losses in watersheds to hydrological processes. *Hydrological Processes* **15** (17) : 3305-3307.
- Modica E, Buxton HT, Plummer LN. 1998. Evaluating the source and residence times of groundwater seepage to streams, New Jersey Coastal Plain. *Water Resources Research* **34** (11) : 2797-2810.
- Molénat J, Durand P, Gascuel-Oudou C, Davy P, Gruau G. 2002. Mechanisms of nitrate transfer from soils to stream in an agricultural watershed of French Brittany. *Water, Air and Soil Pollution* **133** : 161-183.
- Molénat J, Gascuel-Oudou C. 2002. Modelling flow and nitrate transport in groundwater for the prediction of water travel times and of consequences of land use evolution on water quality. *Hydrological Processes* **16** : 479-492.
- Mulholland PJ, Hill WR. 1997. Seasonal patterns in streamwater nutrient and dissolved organic carbon concentrations : Separating catchment flow path and in-stream effects. *Water Resources Research* **33** (6) : 1297-1306.
- Neill M. 1989. Nitrate concentrations in river waters in the south-east of Ireland and their relationship with agricultural practice. *Water Resources Research* **23** (11) : 1339-1355.
- Ohte N, Tokuchi N, Katsuyama M, Hobara S, Asano Y, Koba K. 2003. Episodic increases in nitrate concentrations in streamwater due to the partial dieback of a pine forest in Japan : runoff generation processes control seasonality. *Hydrological Processes* **17** : 237-249.
- Pauwels H, Lachassagne P, Bordenave P, Foucher JC, Martelat A. 2001. Temporal variability of nitrate concentration in a schist aquifer and transfer to surface waters. *Applied Geochemistry* **16** : 583-596.
- Petry S, Soulsby C, Malcolm IA, Youngson AF. 2002. Hydrological controls on nutrient concentrations and fluxes in agricultural catchments. *The Science of the Total Environment* **294** : 95-110.

- Puckett LJ, Cowdery TK. 2002. Transport and fate of nitrate in a glacial outwash aquifer in relation to groundwater age, land use practices, and redox processes. *Journal of environmental quality* **31** : 782-796.
- Reynolds B, Emmett BA, Woods C. 1992. Variations in streamwater nitrate concentrations and nitrogen budgets over 10 years in a headwater catchment in mid-Wales. *Journal of Hydrology* **136** : 155-175.
- Ruiz L, Abiven S, Durand P, Martin C, Vertès F, Beaujouan V. 2002a. Effect on nitrate concentration in stream water of agricultural practices in six small catchments in Brittany : I. Annual nitrogen budgets. *Hydrology and Earth System Sciences* **6** (3) : 497-505.
- Ruiz L, Abiven S, Martin C, Durand P, Beaujouan V, Molénat J. 2002b. Effect on nitrate concentration in stream water of agricultural practices in six small catchments in Brittany : II. Temporal variations and mixing processes. *Hydrology and Earth System Sciences* **6** (3) : 507-513.
- Schnabel RR, Urban JB, Gburek WJ. 1993. Hydrologic Controls in Nitrate, Sulfate, and Chloride Concentrations. *Journal of Environmental Quality* **22** : 589-596.
- Whitehead PJ, Johnes PJ, Butterfield D. 2002. Steady state and dynamic modelling of nitrogen in the River Kennet : impacts of land use change since the 1930s. *The Science of the Total Environment* **282-283** : 417-434.
- Worrall F, Burt TP. 2001. Inter-annual controls on nitrate export from an agricultural catchment - how much land-use change is safe ? *Journal of Hydrology* **243** : 228-241.

Domains	Depth well name	Period	Nitrate (mg NO ₃ ⁻ .L ⁻¹)			Chloride (mg Cl ⁻ .L ⁻¹)		
			min	max	mean±SD	min	max	mean±SD
Upslope	15-20 m	Year	53.3	69.3	58.5±2.4	27.9	36.4	31.5±1.6
	(<u>F4</u> ,	LWP	55.3	64.7	59.5±2.2	27.9	31.6	30.1±1.1*
	(<u>F5A</u> , <u>F5B</u>)	HWP	53.5	69.3	58.5±2.1	29.1	36.4	32.2±1.5*
Midslope	3-5 m	Year	16.6	58.6	59.1±11.4	30.3	51.0	38.0±4.9
	(<u>C2</u> , <u>D3</u> ,	LWP	16.6	85.6	62.0±12.2*	30.3	51.0	38.0±5.8
	<u>F2</u> , <u>FW</u>)	HWP	29.9	81.1	56.5±10.0*	31.6	49.8	38.0±3.9
Downslope	1.50 m	Year	2.2	36.5	18.2±8.9	21.8	38.8	29.3±3.0
		LWP	2.2	36.5	19.7±10.8	21.8	38.8	29.4±3.9
	(<u>C1</u>)	HWP	4.5	29.8	16.9±6.8	24.3	32.8	29.3±2.0
	0-10 m	Year	0.0	15.9	0.7±2.2	14.6	38.8	29.8±4.3
Streamwater	(<u>F1A</u> , <u>F1B</u> ,	LWP	0.0	11.5	0.4±1.5	18.2	37.6	29.4±4.0
	<u>F1C</u> , <u>D2</u>)	HWP	0.0	15.9	0.9±2.6	14.6	38.8	30.0±4.5
		Year	31.1	64.5	53.2±7.4	32.8	42.5	38.0±1.8
Rainmwater		LWP	31.1	61.5	47.7±6.4*	32.8	40.0	37.5±1.7
		HWP	51.2	64.5	58.4±3.5*	35.2	42.5	38.5±1.7
		Year	0.3	1.9	1.0±0.4	4.9	21.8	11.3±5.7
	LWP	0.5	1.5	1.1±0.3	4.9	15.8	8.9±4.2	
	HWP	0.3	1.9	0.9±0.5	7.3	21.8	13.7±6.4	

TABLE 3.4 – Minimum, maximum, mean and standard deviation (SD) of nitrate and chloride concentrations in rainwater, groundwater and streamwater of the **CC** catchment. Low Water Period (LWP) stretch out from 1st Aug. 2001 to 05 Dec. 2001 and from 07 Aug. 2002 to 31st Oct. 2002 and High Water Period (HWP) from 18 Dec. 2001 to 24 Jul. 2002. Wells are specified in brackets, and underlined for those used in figure 5. Analysis of variance (ANOVA) was performed on nitrate and chloride concentrations to reveal statistical differences of mean values during LWP and HWP (*Significant at $P = 0.05$).

Domains	Depth well name	Period	Nitrate (mg NO ₃ ⁻ .L ⁻¹)			Chloride (mg Cl ⁻ .L ⁻¹)		
			min	max	mean±SD	min	max	mean±SD
Upslope	15-20 m	Year	62.2	81.7	73.9±4.5	37.6	49.8	43.8±3.0
	<u>(B5A)</u> ,	LWP	62.2	81.7	75.5±4.3*	37.6	48.5	43.9±2.8
	<u>B5B)</u>	HWP	64.5	7.91	72.4±4.1*	38.8	49.8	43.6±3.1
Midslope	2.50 m	Year	16.3	36.8	26.2±5.9	19.4	30.3	23.8±2.5
		LWP	16.4	36.8	25.8±6.8	20.6	30.3	23.7±3.1
		<u>(A2)</u>	HWP	16.3	34.2	26.4±5.1	19.4	27.9
	5 m	Year	23.5	90.7	48.0±21.6	24.3	44.9	34.4±7.6
		LWP	25.9	90.7	64.5±26.8	25.5	44.9	38.2±8.3
		<u>(B3)</u>	HWP	23.5	71.9	41.8±16.0	24.3	44.9
	15 m	Year	58.8	72.6	67.5±3.8	34.0	42.5	38.5±1.9
		LWP	67.0	72.6	69.9±1.8*	36.4	42.5	39.1±1.4*
		<u>(A3)</u>	HWP	58.8	71.1	65.2±3.9*	24.0	42.5
15 m	Year	104.9	121.2	112.0±4.5	48.5	55.8	52.5±1.6	
	LWP	104.9	121.2	114.3±5.4*	51.0	55.8	53.5±1.2*	
	<u>(B4)</u>	WP	106.5	113.7	109.9±2.0*	48.5	53.4	51.7±1.4*
Downslope	1.50 m	Year	0.0	2.4	0.8±0.6	13.3	24.3	18.2±2.7
		LWP	0.2	2.4	0.9±0.6	17.0	24.3	20.2±2.3*
		<u>(A1A)</u>	HWP	0.0	2.3	0.8±0.6	13.3	19.4
5 m	Year	75.4	81.3	78.1±1.4	42.5	49.8	45.8±1.7	
	LWP	76.2	81.3	78.3±1.5	43.7	48.5	45.7±1.4	
	<u>(A1B)</u>	HWP	75.4	80.5	77.9±1.3	42.5	49.8	45.9±1.9
Streamwater		Year	61.7	76.8	70.4±3.1	38.8	47.3	42.7±1.7
		LWP	61.7	76.8	70.8±3.6	38.8	46.1	42.3±1.8
		HWP	62.8	76.3	70.0±2.6	40.0	47.3	43.0±1.7

TAB. 3.5 – Minimum, maximum, mean and standard deviation (SD) of nitrate and chloride concentrations in groundwater and streamwater of the *NCC catchment*. Low Water Period (LWP) stretch out from 1st Aug. 2001 to 05 Dec. 2001 and from 07 Aug. 2002 to 31st Oct. 2002 and High Water Period (HWP) from 18 Dec. 2001 to 24 Jul. 2002. Wells are specified in brackets, and underlined for those used in figure 5. Analysis of variance (ANOVA) was performed on nitrate and chloride concentrations to reveal statistical differences of mean values during LWP and HWP (*Significant at $P = 0.05$).

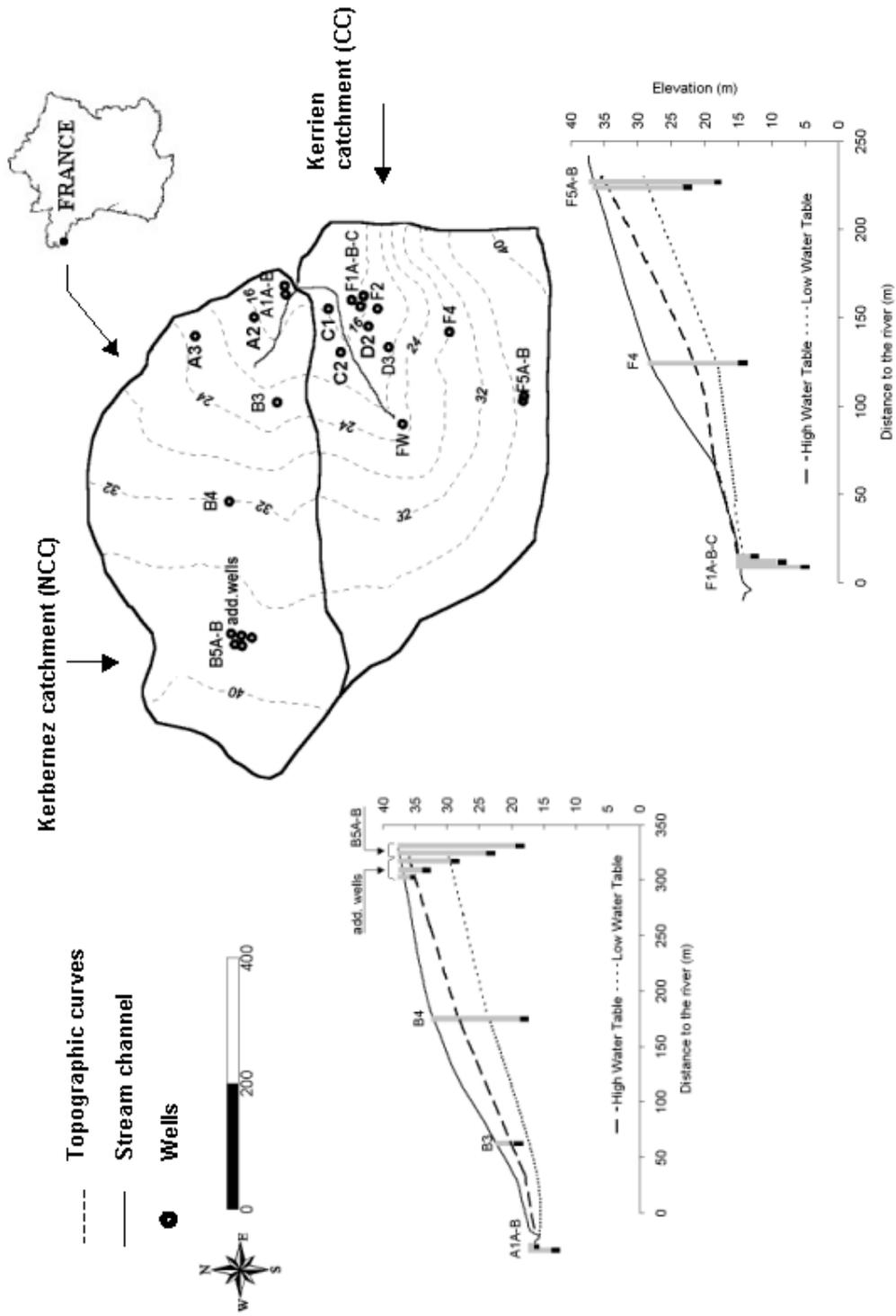


FIG. 3.12 – Field site location and experimental design of Kerrien (CC) and Kerbermez (NCC) catchments. The shallower wells located in downslope domains, have a depth of about 1.5 m (screened on the last 30 cm only), whereas deeper wells located in midslope and upslope domains, have depths of 15 and 20 m (screened on the last meter only).

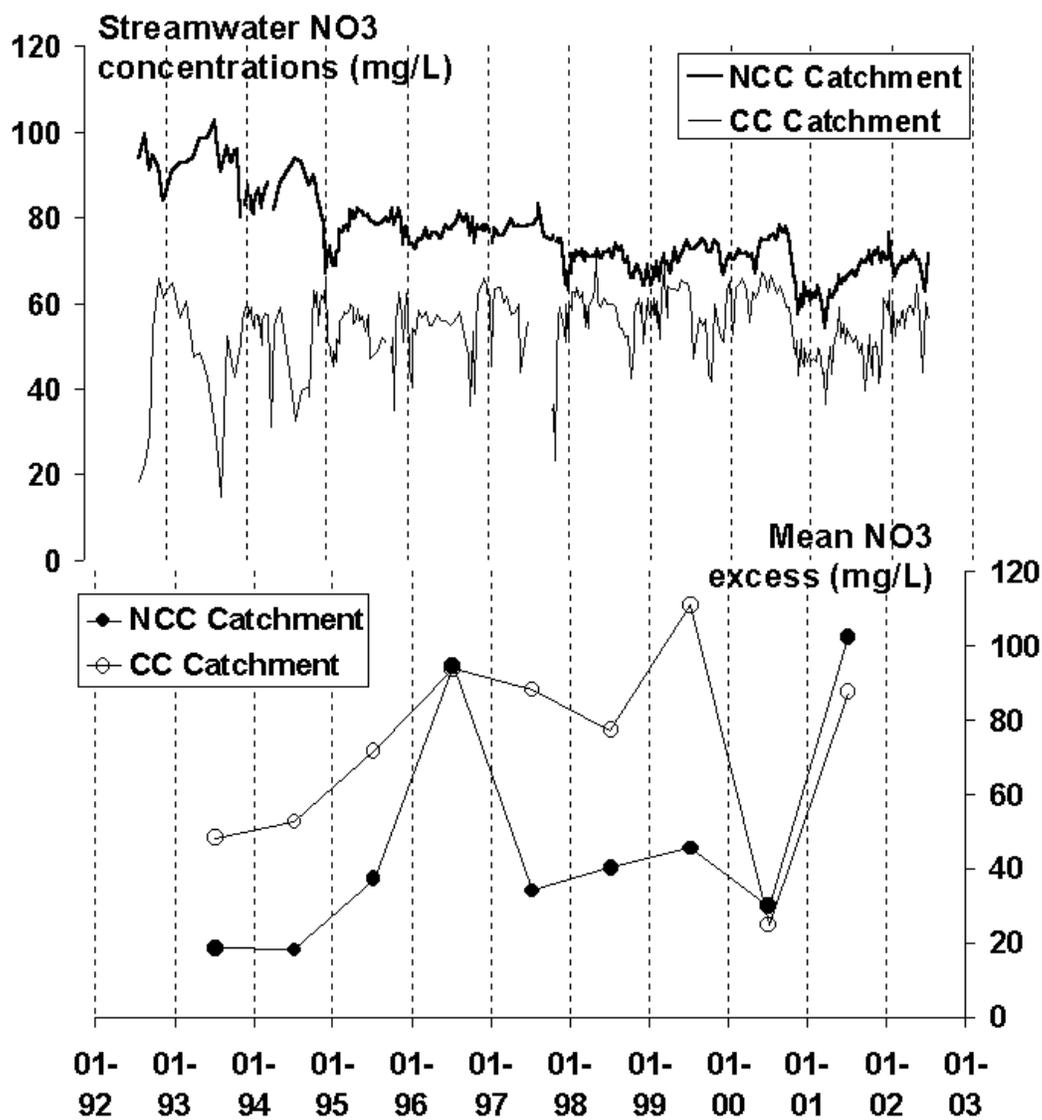


FIG. 3.13 – Bi-monthly streamwater nitrate concentrations compared to annual mean nitrogen excess in the CC and NCC catchments (adapted from Ruiz et al. 2002a).

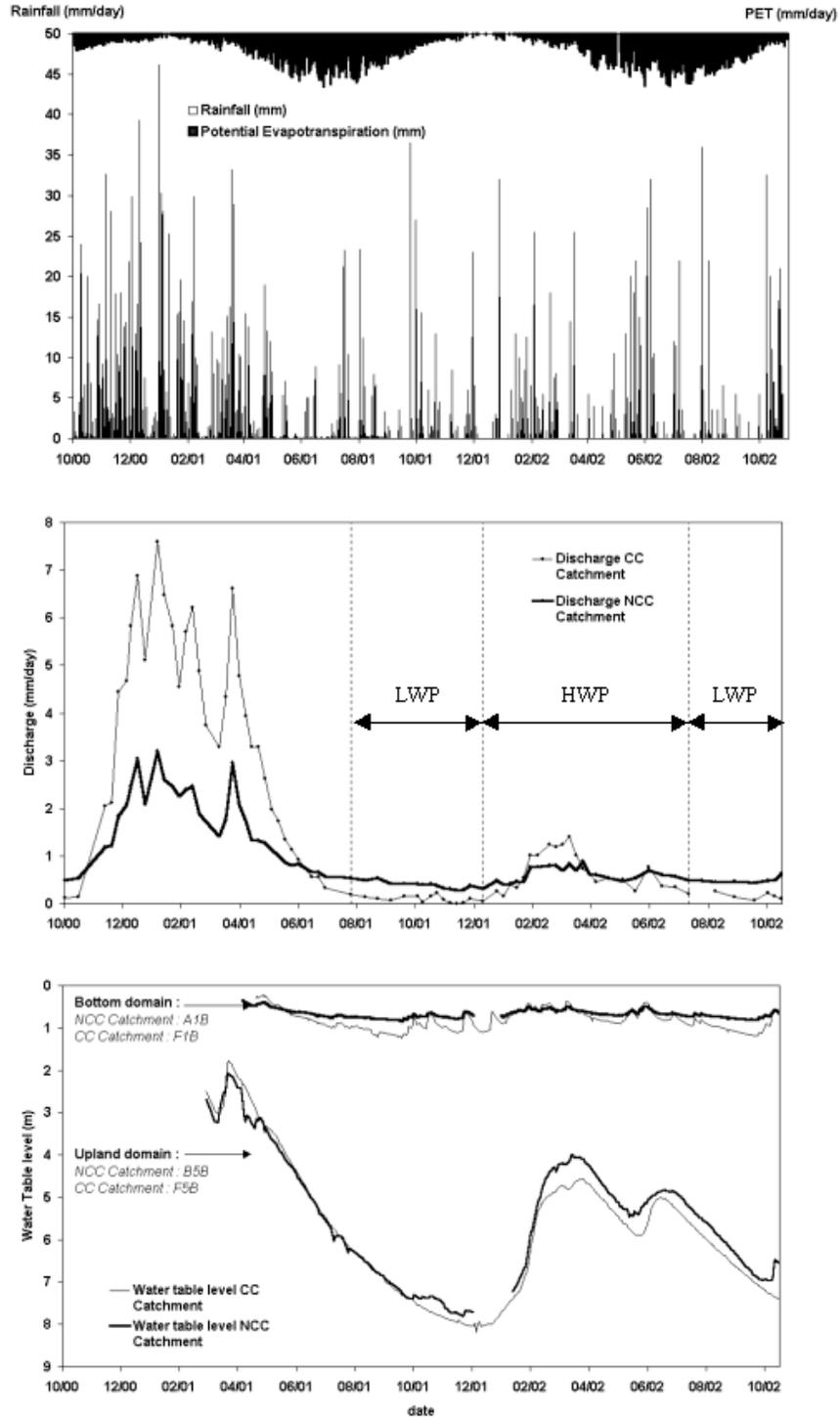


FIG. 3.14 – Hydrological context during the study period : (a) Precipitation and potential evapotranspiration, (b) CC and NCC stream discharges, (c) CC and NCC water table levels in the downslope (A1b and F1B wells) and upslope domains (B5B and F5B wells).

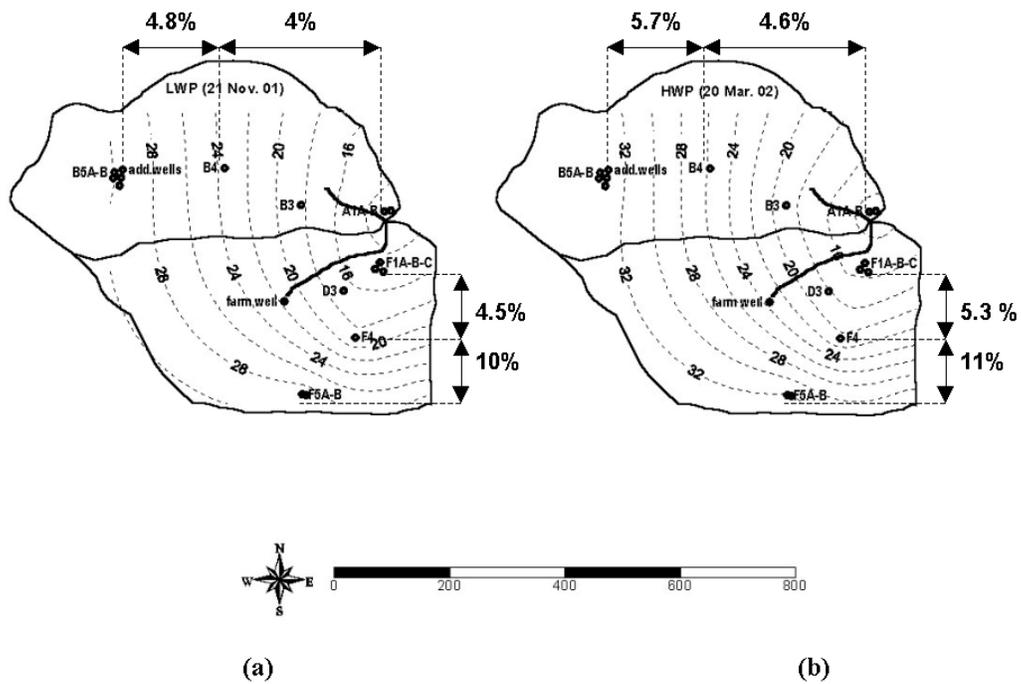


FIG. 3.15 – Piezometric maps and hydraulic gradients of the downslope and upslope domains at two dates : 21 Nov. 2001, during low water period (a) and 20 Mar. 2002 during high water period (b) in the CC and NCC catchments.

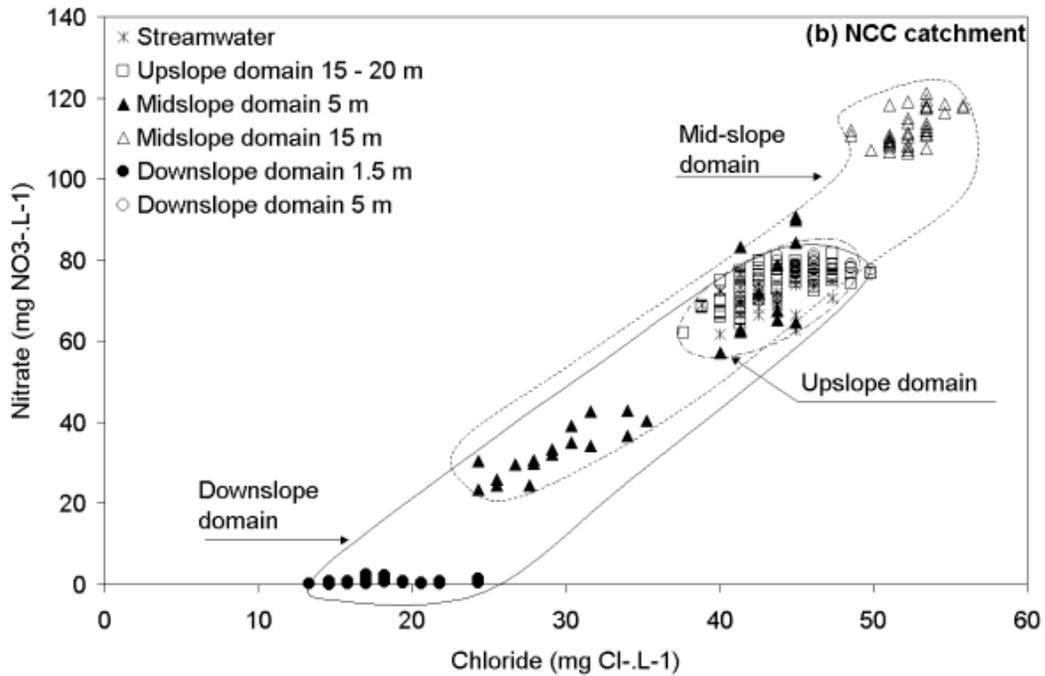
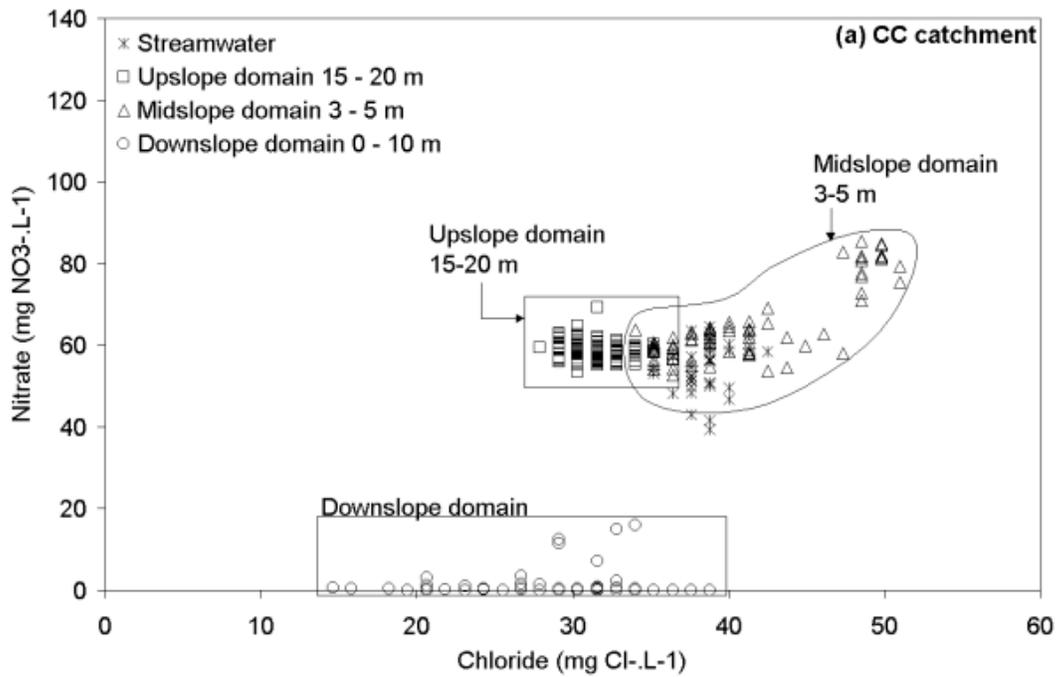


FIG. 3.16 – Nitrate and chloride concentrations during the whole period in the different domains of the CC catchment (a) and NCC catchment (b). For the sake of clarity, only specified wells (underlined on table 1) have been chosen to represent domains.

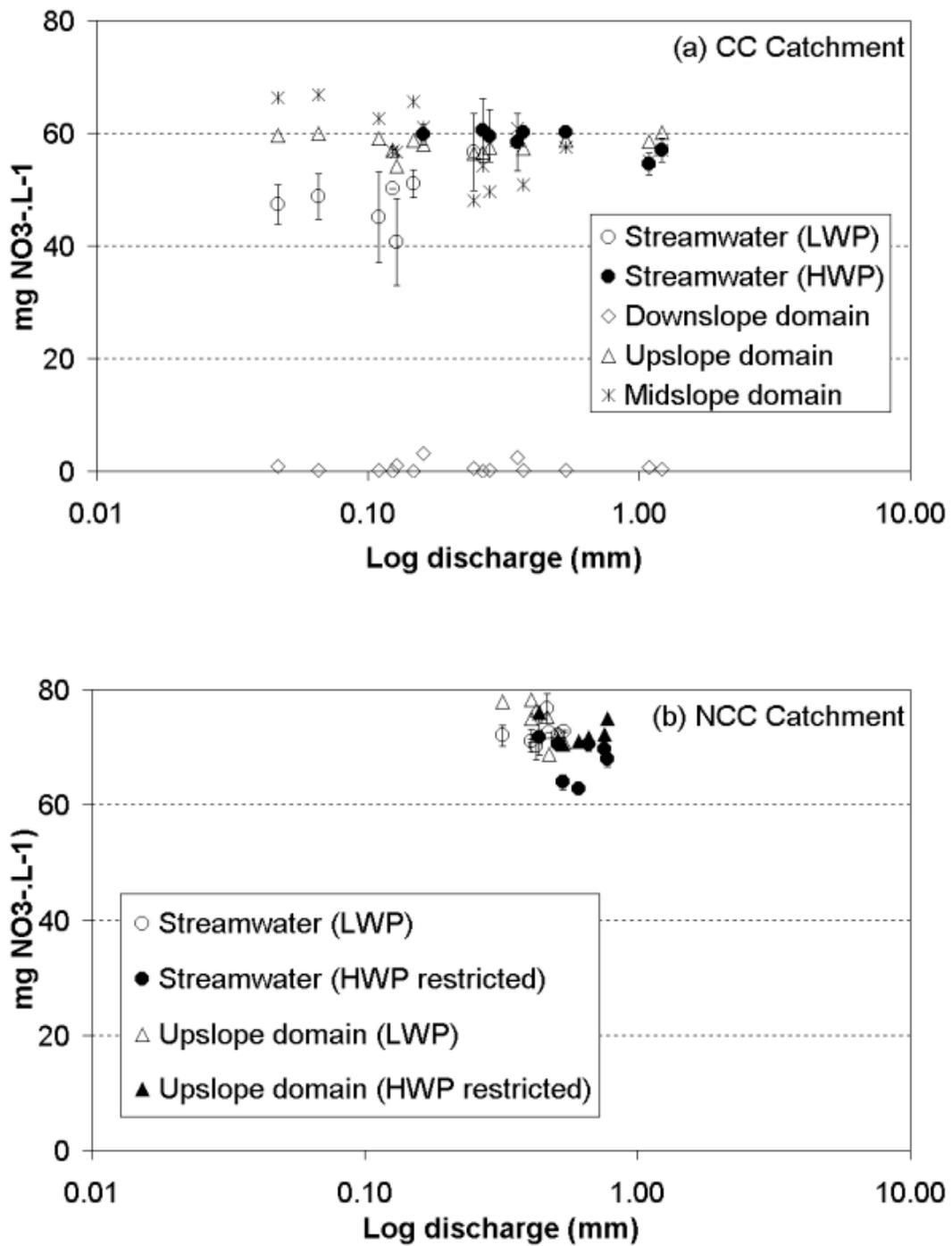


FIG. 3.17 – Mean monthly (\pm standard deviation) nitrate concentrations related to stream discharges for CC (a) and NCC (b) catchments.

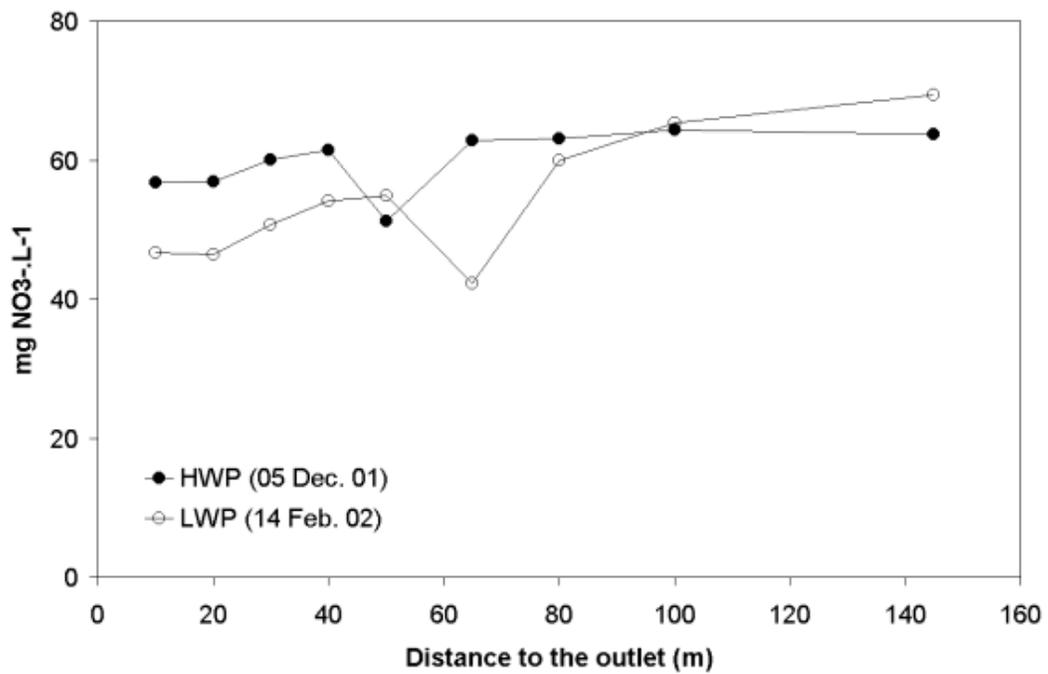


FIG. 3.18 – Nitrate concentrations along the stream of the CC catchment at two dates : i) during Low Water Period (05 Dec. 2001), ii) during High Water period (14 Feb. 2002).

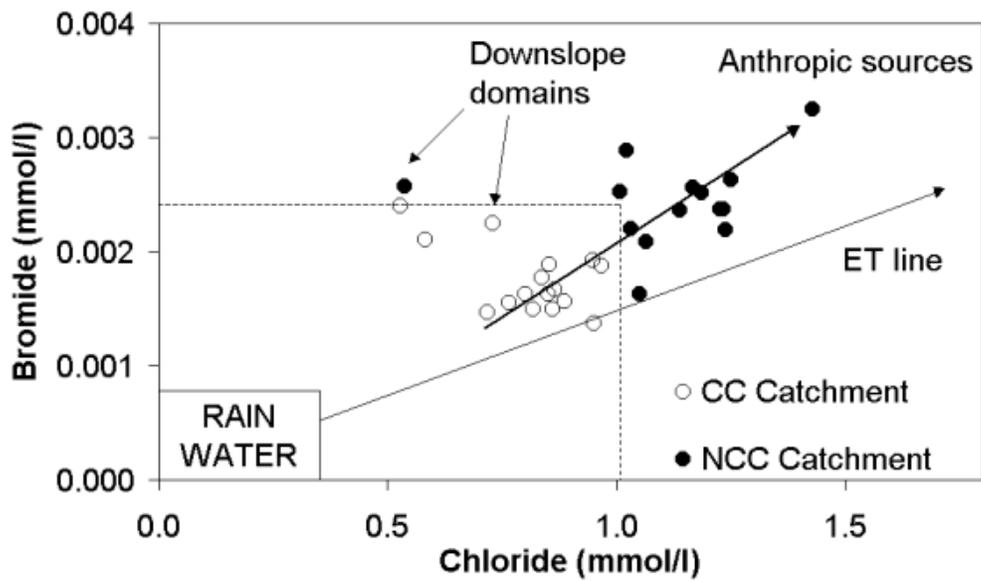


FIG. 3.19 – Bromide and chloride concentrations for three sampling dates in the CC and NCC catchments.

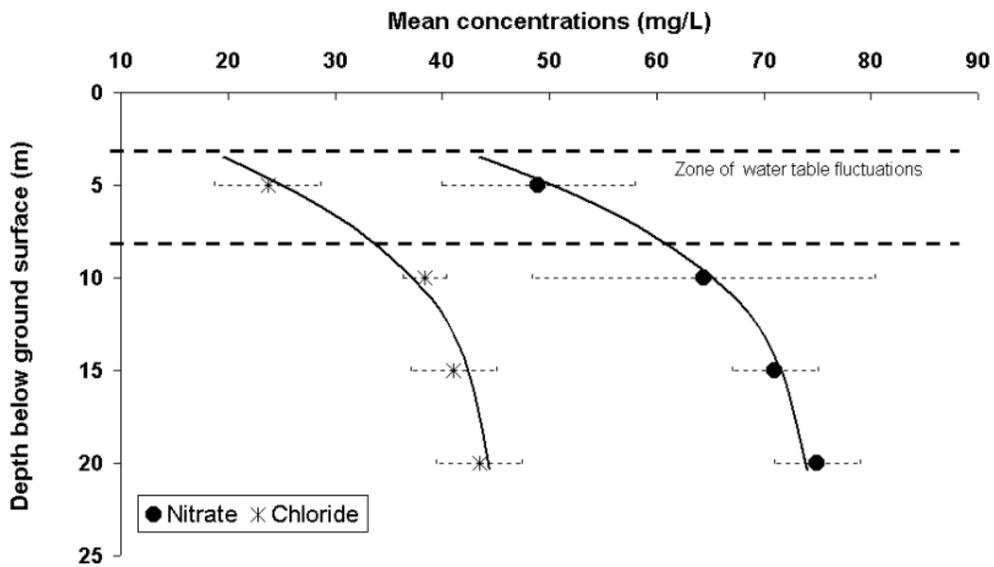


FIG. 3.20 – Mean nitrate and chloride concentrations (calculated on the whole studied period) related to depth below ground surface, in the shallow groundwater of the upslope domain (B5A, B5B and additional wells) in the NCC catchment. Dashed lines represent standard deviation. Water-table fluctuations lie between 3 and 8 m.

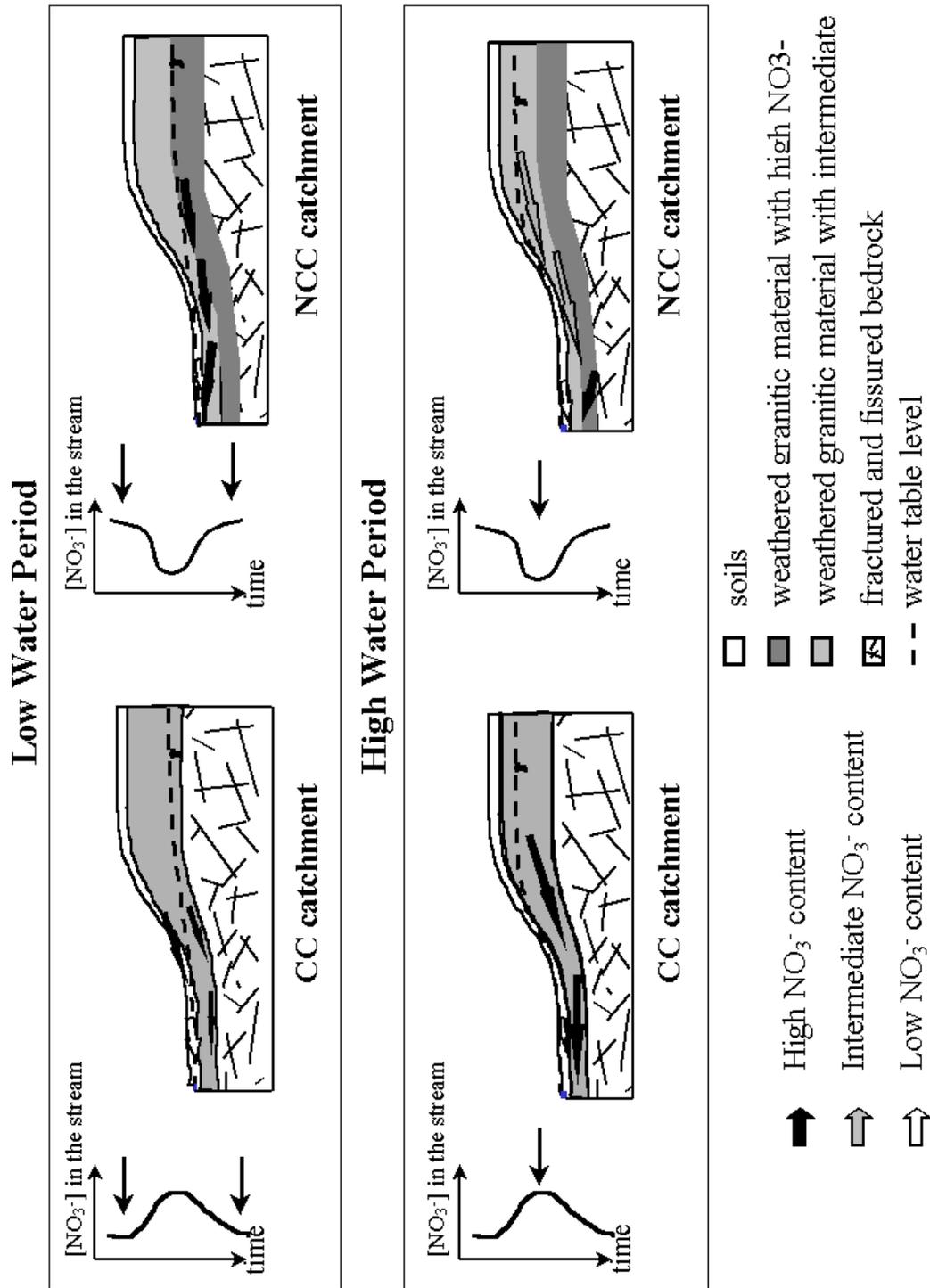


FIG. 3.21 – Conceptualising scheme of hydrological and hydrochemical behaviour of CC and NCC catchments (adapted and completed from Molénat et al., 2002).

Discussion générale

Les principaux résultats présentés dans l'article concernent quatre points principaux : 1/ le comportement hydrologique des deux bassins versants, 2/ l'origine spatiale des eaux des bassins versants, 3/ la contribution relative des écoulements d'eau circulant dans les différents compartiments identifiés et 4/ le temps de réponse des bassins versants.

Concernant le comportement hydrologique des deux bassins versants, nous avons montré que les forts gradients piézométriques à l'amont du bassin de Kerrien, couplés à des conductivités hydrauliques plus fortes que pour le bassin versant de Kerbernez, impliquent une contribution majoritaire des domaines superficiels. La dynamique des écoulements d'eau est rapide, essentiellement durant les périodes hivernales. En revanche, pour le bassin de Kerbernez, des gradients piézométriques deux fois plus faibles qu'à l'amont du bassin de Kerrien, couplés à des conductivités hydrauliques également plus faibles impliquent une inertie plus importante, due à des vitesses de circulation plus faibles.

Les résultats ont mis en évidence l'existence de différents types d'eaux souterraines, contrastés par leurs teneurs en nitrate et chlorure et leur positions topographiques. Des processus de dénitrification dans les domaines de fond de versant induisent des teneurs en nitrate très faibles, contrairement aux eaux souterraines des versants (à l'amont et à mi-versant) pour lesquelles les teneurs en nitrate et en chlorure sont représentatives de l'activité agricole.

Pour le bassin versant de Kerrien, la contribution d'eaux circulant dans les parties les plus superficielles des domaines de mi-versant et amont pendant les périodes de fort drainage, ainsi que la contribution d'eaux dénitrifiées en fond de versant durant les périodes de faible drainage, expliquent le cycle saisonnier à maxima hivernal. Plus qu'un simple modèle de mélange à deux compartiments, nous avons montré que la contribution de la zone humide de fond de versant augmentait, durant les périodes d'étiage estival, de la tête de ruisseau vers l'exutoire. Pour le bassin versant de Kerbernez, la contribution majeure durant les périodes de fort et faible drainage, des eaux souterraines fortement concentrées, circulant dans le domaine amont, conduit à l'aplatissement voire à l'inversion du cycle saisonnier. Les cycles saisonniers à maxima d'été observés certaines années dans les eaux superficielles de ce bassin versant sont dues à l'existence d'un gradient vertical de concentration en nitrate et chlorure à l'intérieur du domaine amont.

L'étude de la variabilité spatio-temporelle des teneurs en nitrate dans les eaux souterraines, couplée à l'analyse des rapports Br/Cl, à l'étude des chroniques de concentration en nitrate et à l'évolution des excédents azotés a permis d'apporter des éléments de compréhension relatifs aux temps de réponse des deux bassins versants, et au niveau de contamination des réservoirs.

La différence d'évolution pluri-annuelle et saisonnière des concentrations en nitrate dans les deux bassins versants paraît conditionnée par l'état de contamination différent des deux bassins versants. Le bassin versant de Kerrien peut être qualifié de bassin versant en état de "concentration" (*"state of increasing nitrate stock"*). En effet, les excédents azotés n'ont cessé d'augmenter des années 1993 à 1999, et les plus fortes concentrations sont mesurées dans les domaines les plus superficiels. Une eau plus concentrée en nitrate que celle mesurée dans la nappe de versant est apportée pendant les périodes de recharge de la nappe. Inversement, le bassin versant de Kerbernez peut être qualifié de bassin versant en état de "dilution" (*"state of decreasing nitrate stock"*). Cet état de dilution est induit par le fait que les teneurs en nitrate dans les parties superficielles sont plus faibles que dans les parties plus profondes. Cet état de dilution pourrait être lié à une diminution des excédents azotés. Cette diminution n'étant pas observable sur la période pour laquelle nous disposons des données, nous faisons l'hypothèse que cette diminution des excédents azotés est antérieure à la période de suivi des pratiques agricoles (avant 1993). Cette hypothèse suggère que les pratiques agricoles étaient très intensives sur le bassin versant de Kerbernez durant les années 80. Ce résultat est important car il suggère que le temps de réponse des bassins versants à des changements de pratiques agricoles est différent (de l'ordre de quelques années pour le bassin versant de Kerrien, à la dizaine d'années pour le bassin versant de Kerbernez). Cette analyse rejoint les observations faites par rapport aux fonctionnements hydrologiques des deux bassins versants, le bassin versant de Kerrien pouvant être qualifié de plus rapide que celui de Kerbernez.

L'ensemble des résultats présentés montre comment la combinaison des caractéristiques hydrologiques et hydrochimiques permet de rendre compte de la variabilité saisonnière des teneurs en nitrate, ainsi que les évolutions inter-annuelles, induites par les changements à long terme des pratiques agricoles. Nous tenterons dans les sections suivantes, d'apporter des éléments confortant les hypothèses de fonctionnement hydrologique et hydrochimique construites jusqu'alors d'après des données hydrologiques et de teneurs en nitrate et chlorure.

3.3.2 Compartimentation géochimique des bassins versants

Nous cherchons ici à apporter des éléments confortant les hypothèses de fonctionnement hydrologique et hydrochimique, essentiellement en terme de compartimentation spatiale. Les éléments analysés portent sur les Terres Rares et les isotopes du Strontium. Une interprétation plus détaillée des mécanismes géochimiques est menée par ailleurs à partir de l'ensemble de ces données.

Terres Rares

Les études portant sur la caractérisation géochimique des Terres Rares (REE) comme marqueurs hydrologiques (Riou, 1999; Dia et al., 2000) ont montré que les signatures en REE sont différentes selon les systèmes considérés. Riou (1999) a montré que les signatures en REE n'étaient pas directement liées à l'encaissant géologique mais contrôlées par des processus physico-chimiques se produisant à l'interface eau / roche. Ainsi, les signatures chimiques sont différentes entre :

- les zones humides de fond de versant marquées par des conditions de réduction, du fait de la saturation permanente ou temporaire en eau de ces zones,
- les nappes de versant circulant dans des milieux relativement plus oxygénés.

Les différences de signatures peuvent s'exprimer en terme de niveau de concentration, de forme de spectre ou encore selon l'accentuation de l'anomalie négative en Ce^{3+4} (Riou, 1999). Sur le bassin versant du Coët-Dan à Naizin, Dia et al. (2000) et Riou (1999) ont montré que l'anomalie négative en Ce était d'autant plus importante dans les milieux oxygénés (forte dans la nappe de versant amont, faible dans la nappe aval).

Partant de ces observations, l'étude des variations spatiales des REE constitue un élément de validation des hypothèses de compartimentation des bassins versants. Les REE constituent de bons marqueurs de compartiments, d'autant plus que leurs concentrations sont peu variables dans le temps. La figure 3.22 présente les spectres de REE des eaux souterraines prélevées dans les piézomètres A1A et F1A (domaine aval des bassins de Kerbernez et Kerrien) et B5A et F5A (domaine amont des deux bassins versants). Les spectres de REE sont normalisés par rapport aux N.A.S.C (Haskin et al., 1968). Trois observations ressortent de la figure 3.22 :

- la forte stabilité des spectres de REE dans le temps (peu de variabilité autour de la moyenne),
- les teneurs en REE plus fortes à l'aval qu'à l'amont deux bassins versants,
- les plus fortes teneurs à l'aval du bassin de Kerbernez qu'à l'aval du bassin de Kerrien.

L'étude des spectres de REE dans les eaux souterraines du bassin versant du Coët-Dan (Naizin, France) conduit aux mêmes types d'observations : Dia et al. (2000) et Riou (1999) reportent des spectres plus plats dans les zones humides de fond de versant que dans les zones amont. L'anomalie négative en Ce, n'est visible qu'à l'amont du bassin versant de Kerbernez, et reste très modérée par rapport à celles observées par Riou (1999) et Dia et al. (2000).

⁴L'anomalie négative en Ce résulte de l'oxydation du Ce^{3+} en Ce^{4+} et de la précipitation sous forme de CeO_2 peu soluble

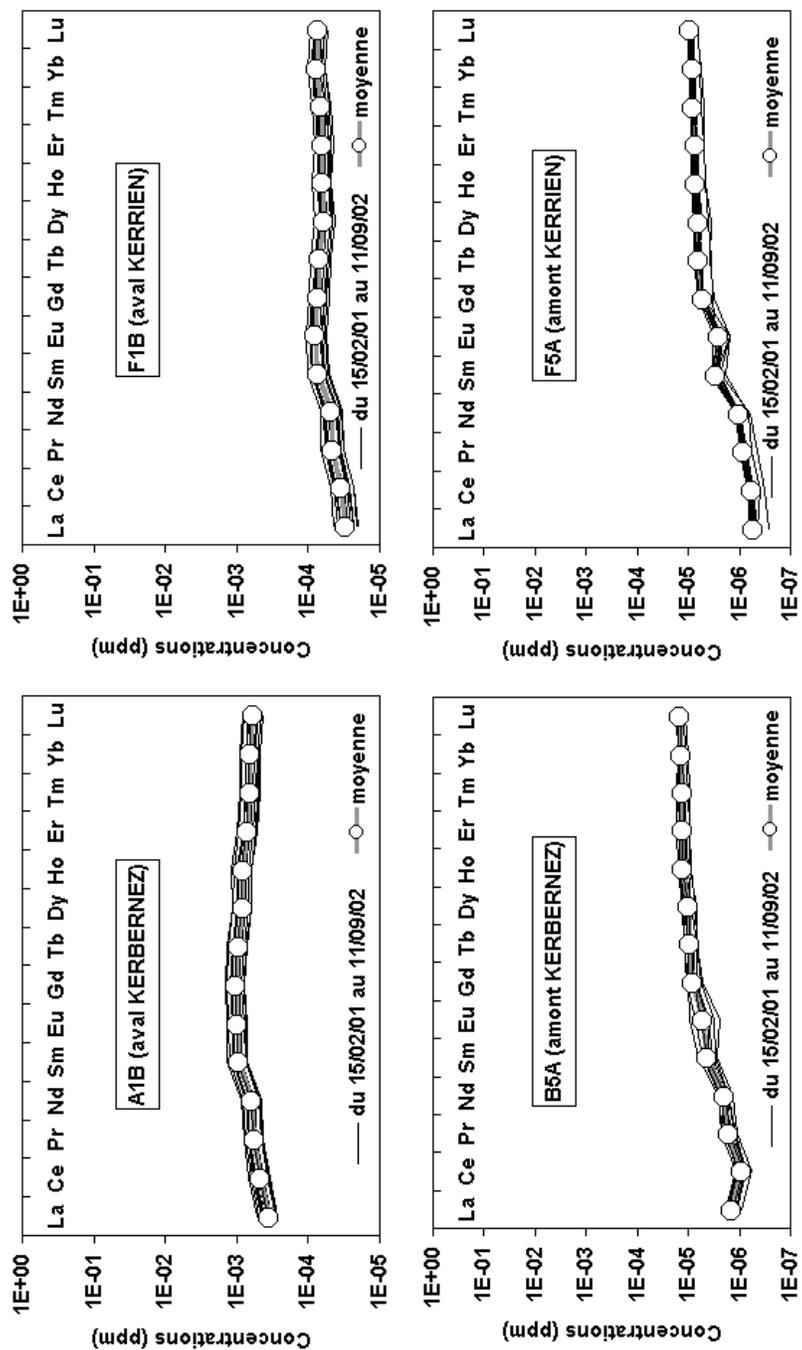


FIG. 3.22 – Spectres de REE dans les eaux souterraines des bassins versants de Kerbernez et Kerrien : domaines amont et aval. Les courbes noires représentent les spectres calculés à une fréquence mensuelle du 15/02/01 au 11/09/02.

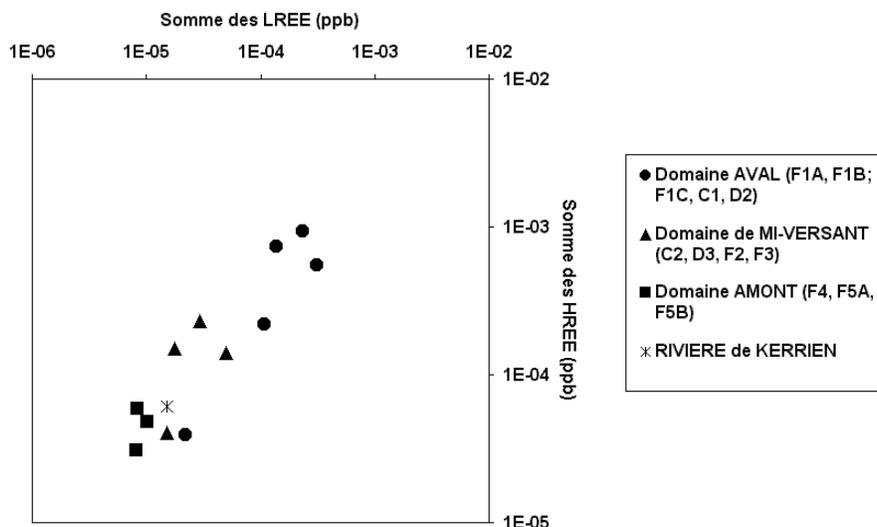


FIG. 3.23 – Somme des LREE (Light Rare Earth Elements) et HREE (Heavy Rare Earth Elements) dans les différents domaines du bassin versant de Kerrien. Moyenne sur la période d'étude.

S'appuyant sur la stabilité temporelle des teneurs en REE dans les eaux souterraines, l'analyse de la variabilité spatiale des teneurs en REE dans les bassins versants de Kerbernez et Kerrien permet de conforter les hypothèses avancées pour expliquer le fonctionnement hydrologique et hydrochimique. La figure 3.23 présente les teneurs moyennes en LREE (somme des REE légères : du Lanthane La (139) à l'Europium Eu (153)) et HREE (somme des REE lourdes : du Gadolinium Gd (158) au Lutécium Lu (175)) dans les eaux souterraines des trois domaines identifiés d'après l'étude des variations spatio-temporelles des teneurs en nitrate et chlorure dans le bassin versant de Kerrien. Les teneurs en LREE et HREE sont bien différenciées entre les domaines amont/mi-versant et aval. Les teneurs en LREE et HREE sont les plus faibles dans le domaine amont (milieu oxydé) et augmentent progressivement vers l'aval (milieu réduit). La rivière présente des teneurs intermédiaires en LREE et HREE, et peut donc être considérée comme le résultat d'un mélange entre les pôles amont/mi-versant et aval.

Pour le bassin versant de Kerbernez, les résultats de l'étude de la variabilité spatio-temporelle des teneurs en nitrate et chlorure ont montré que l'identification de compartiments était moins aisée que pour le bassin de Kerrien. En revanche, le gradient vertical de concentration permettait en partie d'expliquer le cycle plat ou inversé certaines années. La figure 3.24 présente les teneurs en REE légères, lourdes et totales des eaux souterraines du bassin ver-

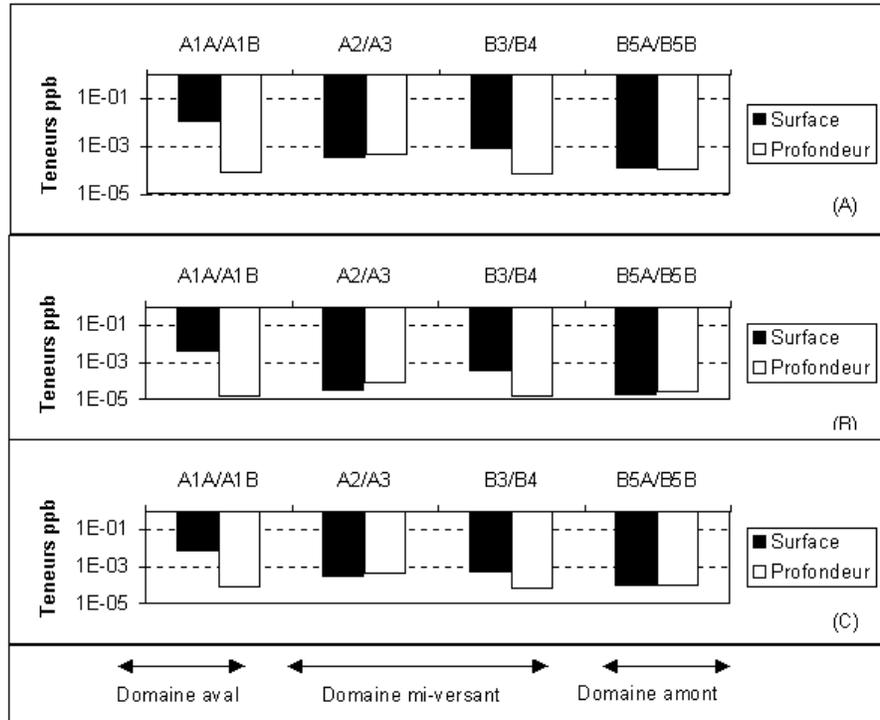


FIG. 3.24 – Somme des REE totales (A), LREE (B) et HREE (C) dans les eaux souterraines du bassin versant de Kerbernez, en fonction de la profondeur. Moyenne sur la période d'étude.

sant de Kerbernez, en fonction de leurs profondeurs. Le contraste de concentration s'observe pour les couples de piézomètres A1A/A1B et B3/B4, les teneurs en REE (légères, lourdes et totales) étant plus fortes en surface qu'en profondeur. Aucun contraste de profondeur n'est observable pour les couples B5A/B5B et A2/A3. Les eaux de surface du bassin versant de Kerbernez seraient ainsi caractérisées par une atmosphère plus réduite que les eaux profondes, à l'aval et à mi-versant. Les REE ne constituent pas des marqueurs de l'âge des eaux, mais des marqueurs de compartiments aux conditions d'oxydo-réduction différentes. En ce sens, les REE ne constituent pas un bon élément pour valider l'hypothèse d'un gradient de concentration en nitrate issu de l'histoire des pratiques agricoles. L'analyse des teneurs en REE dans le bassin versant de Kerbernez confirme néanmoins que la notion de "compartimentation" est plus difficilement applicable que dans le bassin versant de Kerrien.

L'étude de la distribution spatiale des Terres Rares a montré que :

- sur une période de deux années hydrologiques, les teneurs en REE des compartiments étaient stables dans le temps,

- les REE constituent de bons marqueurs de compartimentation spatiale des conditions d’oxydo-réduction,
- l’étude des REE conforte partiellement les hypothèses de compartimentation chimique du bassin versant de Kerrien.

Isotopes du strontium

L’analyse des isotopes du strontium a été réalisée par Chritina MOHR dans le cadre de son stage de DEA (DEA Géosciences de l’Université de Rennes 1). L’objectif de son stage consistait à étudier le rapport isotopique $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ comme traceur géochimique naturel pour (1) déterminer l’origine des eaux souterraines et superficielles, (2) caractériser les proportions de mélange entre les différents types d’eau et (3) évaluer l’intensité des processus d’interactions eau-roche. 32 échantillons ont ainsi été analysés par spectrométrie de masse entre avril 2001 et septembre 2002 pour le bassin versant de Kerbernez, 25 pour le bassin versant de Kerrien, sur la même période.

Les résultats sont présentés sous forme de diagrammes $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = f(1/\text{Sr})$ (Fig. 3.25). La figure 3.25 montre des rapports isotopiques du Sr plus importants et plus variables dans le temps et dans l’espace pour le bassin de Kerrien (0.7108 et 0.7126) que pour le bassin de Kerbernez (0.7110 et 0.7114). Les teneurs en Sr sont à l’image des teneurs en nitrate et chlorure, plus fortes pour le bassin versant de Kerbernez que pour le bassin versant de Kerrien. Pour le bassin versant de Kerrien, le domaine de mi-versant représente le seul domaine (excepté un point du domaine aval) avec des concentrations en Sr supérieures à celles de la rivière. Le domaine de mi-versant est donc, comme nous l’avions montré précédemment, un pôle déterminant dans l’équation du mélange. Pour le bassin de Kerbernez, les résultats montrent une grande variabilité des teneurs en Sr à l’intérieur de chaque pôle. Les teneurs en Sr de la rivière sont, comme pour les teneurs en nitrate et chlorure, très proches de celles du domaine de la nappe d’altérite à l’amont. Les rapports isotopiques des eaux des deux bassins versants sont bien différenciés de celui de la pluie (0.7089), témoignant de l’importance des processus (apports anthropiques et interactions eau-roche) intervenant pendant les périodes de recharge de la nappe, dans l’acquisition de la composition chimique des eaux souterraines et superficielles.

Les résultats de l’étude des isotopes du Sr confirment partiellement les hypothèses de compartimentation proposées d’après l’étude des variations spatiales et temporelles des teneurs en nitrate et chlorure dans les deux bassins versants. Les résultats présentés ont été complétés, dans le cadre du stage de DEA de Christina Mohr, par l’analyse du rapport isotopique du Strontium sur des minéraux constitutifs de l’altérite et sur des échantillons de lisiers (analyses

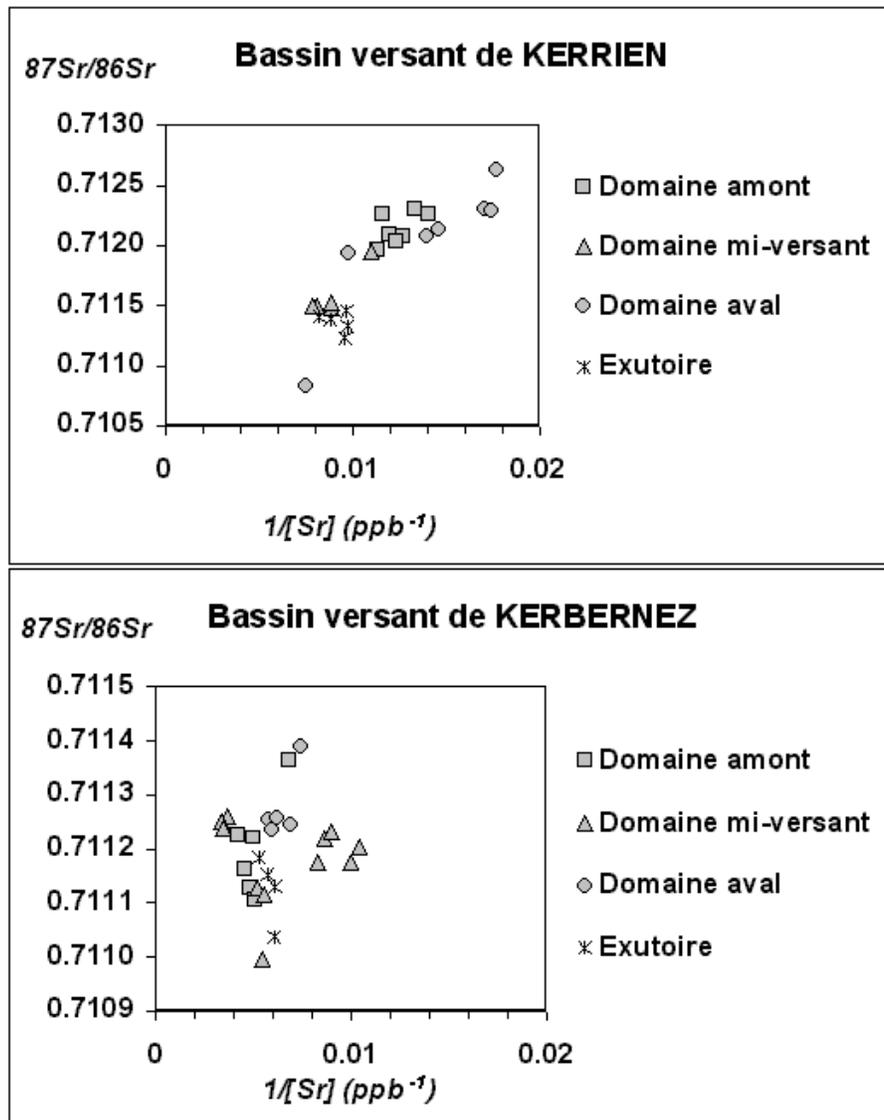


FIG. 3.25 – Rapport isotopique du Strontium en fonction de la concentration en Strontium pour les bassins versants de Kerbernez et Kerrien.

en cours). Les résultats des analyses pourront compléter cette première approche et renseigner sur l'origine de la compartimentation chimique identifiée dans les bassins versants de Kerbernez et Kerrien.

3.4 Bilans chimiques

Après avoir discuté des hypothèses de fonctionnement hydrologique et hydrochimique des deux bassins versants, nous nous proposons d'apporter des informations supplémentaires portant sur les bilans d'éléments chimiques dans les bassins versants de Kerbernez et Kerrien. Ce travail sera prochainement soumis à la revue *Chemical Geology*, et a été de ce fait rédigé (en français) sous forme d'article scientifique.

Processus d'érosion chimique de bassins versants sur granite sous contraintes agricoles.

Martin, C.¹, Aquilina, L.², Jaffrézic, A.¹, Ruiz, L.¹, Dia, A.², Mohr, C.², Gascuel-Oudou, C.¹

¹ IFR CAREN - Sol - Agronomie - Spatialisation ; UMR INRA - ENSA Rennes ; 65 rue de Saint-Brieuc, CS84215, 35042 Rennes Cedex, FRANCE.

² IFR CAREN - Géosciences Rennes ; UMR 6118 CNRS-Univ. Rennes1 ; Campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cedex, FRANCE.

1. INTRODUCTION

L'étude des processus d'érosion chimique dans les bassins versants a, dans de nombreuses situations, contribué à comprendre le fonctionnement biogéochimique des systèmes (White et Blum, 1995). Les processus d'érosion chimique des bassins versants inter-agissent par ailleurs dans le cycle du carbone, leur caractérisation à grande échelle constitue un enjeu de taille dans la problématique du réchauffement global (Sverdrup et Warfvinge, 1993 ; Gaillardet *et al.*, 1999). Dans les bassins versants de petite taille, l'étude des processus d'érosion chimique s'est souvent limitée aux bassins versants forestiers, où les retombées atmosphériques sous forme de précipitations représentent les entrées principales dans le système. Les objectifs consistaient alors à mesurer les conséquences de l'acidification des sols et des eaux et en déterminer l'impact sur les écosystèmes forestiers (Bailey *et al.*, 1996). Plusieurs méthodes d'étude des processus d'érosion chimique dans les bassins versants ont été utilisées, depuis l'analyse des profils de sol (Stonestrom *et al.*, 1998) ou l'analyse du rapport isotopique du strontium (Capo *et al.*, 1998 ; Viers *et al.*, 2000 ; Probst *et al.*, 2000 ; Aubert *et al.*, 2002). La méthode des bilans chimiques a été également utilisée pour quantifier les entrées et sorties d'un système (Likens *et al.*, 1977 ; White et Blum, 1995). Le plus souvent, cette méthode s'est trouvée confrontée à la difficulté de quantifier l'ensemble des termes du bilan chimique (entrées atmosphériques, interactions eaux - roches, prélèvements par la biomasse, échanges cationiques dans les sols) (Bailey *et al.*, 1996).

Dans les bassins versants agricoles, peu d'études ont été réalisées, du fait de la complexité rencontrée dans la caractérisation et la quantification des éléments chimiques contenus dans

les intrants agricoles. Le plus souvent, les bilans d'éléments chimiques ne sont pas corrigés par rapport aux apports dus à l'agriculture (Stutter et al., 2002). Du fait de cette difficulté à quantifier les intrants, l'étude des processus d'érosion dans les bassins versants agricoles s'est plus souvent limitée aux processus d'érosion superficielle du sol, de nature physique, en relation avec les pratiques culturales (Collins et Jenkins, 1996). L'impact de l'agriculture intensive sur l'érosion des sols ou leur minéralisation est largement admise. En revanche, l'influence de l'agriculture sur les processus d'érosion chimique des sols reste peu connue.

L'objectif de cette étude consiste à étudier les processus d'érosion chimique de bassins versants sur granite marqués par une occupation du sol de type agricole. La méthode des bilans d'éléments chimiques a été appliquée aux bassins versants de Kerbernez et Kerrien, situés dans le sud Finistère (Bretagne, France). Ces deux bassins versants de petite taille font l'objet d'un suivi des apports agricoles depuis une dizaine d'années.

2. MATERIELS ET METHODES

Les bassins versants de Kerbernez (0,120 km²) et Kerrien (0,095 km²) sont essentiellement constitués de prairies pâturées par des bovins (Ruiz *et al.*, 2002a). Les deux bassins versants sont constitués d'une altérite de granite dont l'épaisseur peut atteindre quelques dizaines de mètres (Legchenko *et al.*, 2003). Les bassins versants se différencient par leurs variations saisonnières et évolutions inter-annuelles des teneurs en nitrate dans les rivières. Les concentrations en nitrate sont maximales en hiver pour le bassin de Kerrien, en été pour le bassin de Kerbernez. De même, sur les dix dernières années, les teneurs moyennes annuelles n'ont cessé d'augmenter pour le bassin de Kerrien, de diminuer pour le bassin de Kerbernez. Les études préalables ont montré que le bassin versant de Kerrien est marqué par une dynamique rapide, induite par une contribution d'eaux souterraines superficielles. En revanche, des écoulements de nappe plus profonds dans le bassin de Kerbernez induisent une plus forte inertie (Ruiz *et al.*, 2002a, 2002b; Martin *et al.*, 2003).

La méthode des bilans d'éléments chimiques a été appliquée aux deux bassins versants pour deux années hydrologiques contrastées par leur pluviosité (2000-2001 et 2001-2002) (Tab. 3.6). Les précipitations (P) et évapotranspiration potentielle (ETP) sont mesurées au niveau d'une station météorologique située à 500 m des bassins versants. Les lames d'eau écoulées (Q) aux exutoires des bassins versants sont mesurées en continu selon un pas de temps de 6 minutes. Pour les deux années de suivi, les bilans hydrologiques sont globalement équilibrés, sauf pour le bassin versant de Kerbernez, durant l'année 2000-2001. Néanmoins, ces années sont exceptionnelles, car la moyenne sur 5 ans des bilans hydrologiques est largement excédentaire pour

chaque bassin. Ces déficits d'écoulements peuvent être attribués à des circulations souterraines profondes. Le déficit d'écoulement représente 36% de l'écoulement total moyen du bassin de Kerrien, 69% pour le bassin de Kerbernez.

Tous les éléments chimiques ont été analysés par ICPMS (Bouhnik-Le Coz et al., 2001), hormis l'élément Cl analysé par dosage volumétrique. Le protocole expérimental de conditionnement, prélèvement et analyse est détaillé dans Dia *et al.* (2000).

2.1. Quantification des apports

2.1.1. Apports atmosphériques

Les apports atmosphériques sont estimés d'après des mesures de concentration en éléments chimiques dans des échantillons d'eau de pluie. Les échantillons sont prélevés à une fréquence hebdomadaire et les concentrations sont mesurées sur un échantillon composite à une fréquence mensuelle. La quantité d'éléments apportés par la pluie (Φ_{pluie}) est calculée selon l'équation 3.3 avec Q_{pluie} (mm) le cumul mensuel de précipitations et C_{pluie} (mmol.L⁻¹) la concentration en élément mesurée à une fréquence mensuelle dans l'eau de pluie.

$$\Phi_{pluie} = Q_{pluie} \cdot C_{pluie} \quad (3.3)$$

2.1.2. Apports par l'agriculture

Selon les systèmes de culture, différents types d'intrants sont utilisés pour assurer la fertilisation minérale et organique des cultures. Le principal fertilisant chimique utilisé sur les bassins versants de Kerbernez et Kerrien est l'ammonitrate (NH₄NO₃), les lisiers de porcs et fumiers de bovins constituant les principaux engrais organiques (Tab. 3.7)⁵. Durant les années hydrologiques 2000-2001 et 2001-2002, aucun engrais chimique de type NPK a été apporté. L'ammonitrate (NH₄NO₃) et l'urée (CO(NH₂)₂) ne constituant pas une source probable de cations, les principales sources cationiques sont contenues dans les engrais, fumiers et KCl apportés sur les bassins versants durant les deux années de suivi.

Une base de données des différents éléments chimiques contenus dans les intrants agricoles ainsi que leurs concentrations a été établie afin de quantifier les principales sources d'apports de cations par l'agriculture (Tab. 3.8). La base de donnée a été renseignée grâce à des analyses effectuées sur des lisiers spécifiquement apportés sur les bassins versants de Kerbernez et Kerrien. Une étude bibliographique a permis de compléter la base de données (Riou, 1995 ;

⁵Ce tableau a été présenté sous forme plus complète dans le chapitre 2.

McBride and Spiers, 2001; Widory *et al.*, 2001). McBride et Spiers (2001) ont réalisé des mesures de concentrations de métaux et terres rares par ICPMS sur différents produits dont l'ammonitrate, différents engrais chimiques de type NPK et des fumiers de bovins. Les données concernant les fumiers de bovins ont été complétées par les données de Widory et al. (2001) réalisées sur des produits régionaux. Les analyses effectuées par Riou (1995) ont été réalisées par fluorescence X sur différents types d'engrais NPKS (azote, phosphore, potassium et soufre) et sur des lisiers de porc.

Pour les engrais chimiques de type NPK, hormis pour le Cr, les teneurs en éléments chimiques mesurées par McBride et Spiers (2001) sont environ dix fois plus faibles que celles mesurées par Riou (1995). De même, la comparaison des deux analyses effectuées sur des lisiers des porcs montre des écarts importants, notamment pour les éléments Mg, K et Ca. Ces données montrent une grande variabilité des teneurs en éléments. Dans la mesure du possible, nous avons pris en compte, dans le calcul des bilans, les teneurs mesurées sur les produits spécifiquement apportés sur les bassins versants de Kerbernez et Kerrien. Concernant les fumiers de bovins, la comparaison des données n'a pas pu être réalisée car la densité des fumiers analysés par McBride et Spiers (2001) n'était pas spécifiée. Une caractérisation détaillée des teneurs en éléments des différents types de lisiers et fumiers est en cours pour mieux contraindre les éléments apportés.

La quantité d'éléments apportés par l'agriculture (Φ_{agric}) est la somme des éléments apportés par chaque intrant agricole, calculée selon l'équation 3.4 avec M_{agric} ($\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}$) la quantité d'intrant agricole apporté chaque année et C_{agric} ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) la quantité d'éléments contenus dans les produits apportés. Les valeurs de C_{agric} utilisées pour chaque élément sont soulignées dans le tableau 3.8.

$$\Phi_{agric} = \sum M_{agric} \cdot C_{agric} \quad (3.4)$$

2.2. Quantification des exportations

Seules les exportations d'éléments aux exutoires des bassins versants ont été prises en compte dans le calcul des bilans d'éléments chimiques. Les prairies n'ayant pas été fauchées durant la période d'étude, aucune exportation par les cultures n'a été considérée. De plus, nous considérons que les prélèvements par les bovins équilibrent leurs déjections. Les concentrations en éléments chimiques (Cl, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Rb, Sr, Cd et Ba) ont été mesurées à une fréquence mensuelle dans les eaux superficielles (hors épisodes de crue) et souterraines durant les années hydrologiques 2000-2001 et 2001-2002.

Les exportations de cations (Φ_{export}) aux exutoires des bassins versants sont estimées selon l'équation 3.5 avec Q_{export} (mm) la lame d'eau mensuelle écoulée et C_{export} (mmol.L⁻¹) la concentration en élément mesurée à une fréquence mensuelle à l'exutoire des bassins versants.

$$\Phi_{export} = \sum Q_{export} \cdot C_{export} \quad (3.5)$$

2.3 Bilan d'éléments chimiques

Le calcul des bilans d'éléments chimiques est réalisé en sommant les termes d'entrées (apports atmosphériques et par l'agriculture) et de sorties (exportations aux exutoires des bassins versants) des systèmes, selon l'équation 3.6. L'ensemble des termes du bilan est exprimé en mol.m⁻². Le solde du bilan d'élément (δS) renseigne sur l'évolution du bassin versant vis à vis d'un élément : on considère qu'un élément est phase de stockage si le bilan est excédentaire ($\delta S > 0$) ou en phase d'exportation si le bilan est déficitaire ($\delta S < 0$).

$$\delta S = \Phi_{pluie} + \Phi_{agric} - \Phi_{export} \quad (3.6)$$

Les incertitudes pesant sur ce bilan d'élément chimique sont difficiles à quantifier, du fait de la diversité des données utilisées. L'erreur faite sur le calcul de l'apport d'éléments chimiques par l'agriculture est la plus difficile à quantifier, car elle est fonction de la validité des données de pratiques agricoles, en terme de quantité de produits apportés mais surtout en terme de teneurs en éléments chimiques dans les produits apportés. Les incertitudes sur les apports par la pluie sont principalement dues au fait que les apports sont quantifiés par une moyenne pondérée sur une période mensuelle, ayant pour effet de masquer la variabilité temporelle des éléments. L'erreur faite sur le calcul des exportations de cations aux exutoires des bassins versants peut être attribuée au fait que les exportations en période de crue ne sont pas prises en compte. Néanmoins, la contribution du ruissellement de surface est souvent faible (< 5%) à l'échelle d'une année hydrologique (Molénat *et al.*, 1999).

3. RESULTATS

3.1. Caractérisation de l'eau de pluie

Du fait de la proximité de l'océan, l'eau de pluie est caractérisée par une forte variabilité saisonnière des teneurs en Cl et Na (Fig. 3.26). Les concentrations sont fortes durant les

périodes d'hiver et de printemps, et diminuent en été. La moyenne des concentrations en Cl et Na sur les deux années hydrologiques, pondérée par la quantité de pluie est de $0,24 \pm 0,14$ mmol.L⁻¹ de Cl et $0,14 \pm 0,13$ mmol.L⁻¹ de Na. Considérant un facteur de concentration de l'eau de pluie de 2,4 pour l'année 2000-2001 et 1,3 pour l'année 2001-2002 (Tab. 3.6), il en résulte une concentration théorique de l'eau de nappe de l'ordre de 0,31 à 0,58 mmol.L⁻¹ de Cl et 0,18 à 0,34 mmol.L⁻¹ de Na.

3.2. Concentration en éléments chimiques dans les bassins versants

Les résultats des mesures de concentration en Cl et Na dans la nappe montrent des valeurs supérieures à celles calculées précédemment, par concentration de l'eau de pluie par évapotranspiration (Fig. 3.27, tab. 3.9). Les plus fortes teneurs dans le bassin versant de Kerbernez atteignent 1,74 mmol.L⁻¹ de Na pour 1,57 mmol.L⁻¹ de Cl. Dans le bassin versant de Kerrien, les plus fortes valeurs atteignent 1,19 mmol.L⁻¹ de Na pour 1,16 mmol.L⁻¹ de Cl. La figure 3.27 montre également que les teneurs en cations majeurs et en Cl sont plus élevées pour le bassin versant de Kerbernez que pour le bassin versant de Kerrien. Les concentrations des rivières des deux bassins sont peu différentes, mais les eaux de nappe de versant dans le bassin de Kerbernez sont plus concentrées que celles du bassin de Kerrien. Pour le bassin versant de Kerrien, les eaux de la rivière représentent de manière générale le pôle le plus concentré en cations et Cl. Pour chaque élément (excepté K), seuls quelques points de mesure dans la nappe présentent des teneurs légèrement supérieures à celles de la rivière. Cette observation rejoint celles de Martin et al. (2003) qui ont montré que la composition chimique de la rivière était contrôlée par des eaux de nappe superficielles, aux concentrations proches de celles de la rivière. Pour le bassin de Kerbernez, la figure 3.27 montre l'existence d'un pôle très concentré, à 15 m de profondeur. La rivière pourrait résulter du mélange de ce pôle avec des eaux de nappe plus superficielles (5 m de profondeur). Néanmoins, la composition chimique de la rivière du bassin de Kerbernez semble fortement marquée par la signature chimique de la nappe d'altérite à 20 m de profondeur. Ces observations rejoignent également les conclusions de Martin et al. (2003), qui ont montré l'influence de la nappe profonde concentrée sur le cycle saisonnier de teneurs en nitrate dans la rivière.

3.3. Apports et exportations

Du fait de la proximité de l'océan, les apports atmosphériques sont principalement constitués de Cl et Na. K, Ca et Mg sont apportés en proportions inférieures mais non négligeables

(Tab. 3.10). Les apports atmosphériques présentent une faible variabilité d'une année à l'autre. Les apports de cations dus à l'agriculture (Tab. 3.10) sont en revanche relativement variables d'une année à l'autre, la différence étant fonction des types d'amendements effectués. Durant l'année 2000-2001, l'application de KCl sur les parcelles des bassins versants a induit des apports de K et Cl de l'ordre de $0,55 \text{ mol.m}^{-2}$. En 2001-2002, aucun amendement de KCl n'a eu lieu : les apports de Cl sont près de 1000 fois plus faibles. La forte quantité de lisier apportée sur le bassin de Kerbernez implique des apports de K encore élevés. Durant l'année 2000-2001, les apports de cations dus à l'agriculture sont peu différents pour les deux bassins versants, la somme totale des amendements étant similaire. En revanche, durant l'année 2001-2002, le bassin de Kerbernez a subi des amendements plus élevés, ceci se traduisant par des apports de cations plus élevés que sur le bassin de Kerrien.

Cl, Na, Mg, Si, K et Ca constituent les principaux éléments exportés aux exutoires des bassins versants (Tab. 3.10). Les quantités de cations exportées aux exutoires des bassins versants sont également différentes selon les bassins et selon l'année. Pour les deux bassins versants, les quantités de cations exportées sont plus élevées en 2000-2001 qu'en 2001-2002. En 2000-2001, les exportations de cations sur le bassin versant de Kerrien sont supérieures à celles du bassin de Kerbernez.

3.4. Bilans

Afin de mesurer le poids des apports dus à l'agriculture, deux types de bilans ont été calculés : des bilans "simples", pour lesquels les entrées ne sont constituées que des apports atmosphériques, et des bilans "corrigés", pour lesquels les apports par l'agriculture sont inclus dans les entrées (Tab. 3.11 pour l'année 2000-2001 et tab. 3.12 pour l'année 2001-2002). La différence entre les deux bilans est d'autant plus forte que les apports dus à l'agriculture sont élevés. Les plus fortes différences s'expriment pour les éléments Cl (essentiellement durant l'année 2000-2001), Al, K, Ca (essentiellement pour le bassin de Kerbernez), Mn, Fe, Cu, Zn et Rb. La somme des éléments dont le solde du bilan est inférieur à zéro est plus forte pour les bilans simples que pour les bilans corrigés. Cette différence rend compte du poids des apports par l'agriculture. L'analyse des bilans corrigés montre que Na, Mg, Si et Ca (essentiellement pour le bassin de Kerrien) constituent les principaux cations exportés. Inversement, K et Cl constituent les deux principaux éléments dont le bilan est toujours positif.

4. DISCUSSION

4.1. Influence de la lame drainante

La différence de lame drainante entre les deux années hydrologiques est le facteur principal expliquant la différence de bilans d'éléments chimiques entre les deux bassins versants et entre les deux années de suivi (Tab. 3.11 et 3.12). La lame drainante de l'année 2000-2001 a été 2,5 à 6 fois sur plus forte que celle de l'année 2001-2002 pour les bassins versants de Kerbernez et Kerrien, respectivement (Tab. 3.6). Plus la lame drainante est élevée, plus la quantité de cations exportée à l'exutoire des bassins versants est importante (Tab. 3.10). L'influence de la lame drainante sur les quantités de cations exportée (et sur les bilans) est montrée par l'exemple du Mg ou du Al pour le bassin versant de Kerrien : pour un même apport de cations ($\Phi_{pluie} + \Phi_{agric}$), la quantité de Mg et Al exportée à l'exutoire est 6 fois plus forte la première année (Tab. 3.10). Il en résulte des soldes de bilans plus faibles pour l'année 2000-2001 (Tab. 3.11) que pour l'année 2001-2002 (Tab. 3.12). L'impact de la lame annuelle drainée a été précédemment étudié par White et Blum (1995) qui établissent une relation linéaire entre les flux de SiO_2 aux exutoires des bassins versants et la lame annuelle drainée. Néanmoins, les concentrations en SiO_2 sont peu corrélées à la lame annuelle drainée, particulièrement pour des précipitations annuelles inférieures à 1000 mm. Au-delà de 1000 mm, des processus de dilution entraînent une diminution des teneurs en SiO_2 (White et Blum, 1995).

Les bilans d'éléments sont donc très sensibles à la quantité d'eau annuelle drainée aux exutoires des bassins. De plus, nous avons montré précédemment que sur 5 ans, la quantité d'eau drainée aux exutoires des bassins était nettement inférieure à la quantité d'eau de recharge estimée par la différence entre la pluie et l'évapotranspiration (Tab 3.6). Dès lors, il semble plus pertinent de calculer les bilans d'éléments par rapport à la quantité d'eau de recharge que par rapport à la lame drainée. Lockwood *et al.* (1995) ont eux aussi mis en avant l'erreur comise sur les bilans d'éléments en ne considérant que la quantité d'eau exportée, et en négligeant les quantités d'éléments stockés dans le système. L'hypothèse sous-jacente considère que l'eau non interceptée à l'exutoire a la même composition chimique que l'eau drainée à l'exutoire.

Les bilans corrigés du déficit hydrologique ont été calculés pour les années 2000-2001 (Tab. 3.11), 2001-2002 (Tab. 3.12) et en considérant une recharge moyenne sur cinq ans (Tab. 3.13, Fig. 3.28). Dans le cas d'une recharge moyenne sur cinq ans, les bilans ont été calculés en considérant des apports agricoles moyens sur 5 ans, des apports par la pluie et des exportations moyens sur les deux années de suivi. Pour le bassin versant de Kerrien, les résultats ne sont pas véritablement différents, ceci étant du au fait que les bilans hydrologiques des années 2000-2001 et 2001-2002 étaient proches de l'équilibre. En revanche, pour le bassin de Kerbernez,

les résultats des bilans sont sensiblement différents, particulièrement pour l'année 2000-2001 (Tab. 3.11), où le déficit d'écoulement représente 67% de la lame d'eau annuelle drainée.

Les bilans corrigés du déficit hydrologique pour l'élément Cl sont très proches de l'équilibre, pour les deux années et pour les deux bassins versants (excepté pour le bassin versant de Kerbernez en 2000-2001, pour laquelle les parcelles ont été fortement amendées en KCl). Considérant le Cl comme un élément conservatif, ce résultat montre que le calcul du bilan d'élément corrigé du déficit hydrologique est une méthode pertinente.

4.2. Evolution des rapports de cations

L'analyse des bilans d'éléments corrigés du déficit hydrologique, calculés à partir d'une recharge moyenne sur cinq ans (Tab. 3.13, Fig. 3.28), montre que le Cl est à l'équilibre dans les deux bassins versants. Les éléments Na, Mg, Si et dans une moindre mesure Ca sont systématiquement exportés, alors que l'élément K est systématiquement stocké dans les deux bassins versants. L'élément K est apporté majoritairement par l'agriculture, il est stocké dans le sol et ce stockage nécessite un échange ionique sur les phases minérales avec d'autres cations. Le stockage du potassium explique ainsi 25% des exportations totales des autres cations pour le bassin versant de Kerrien, et plus de 50% pour le bassin versant de Kerbernez.

L'analyse des rapports de cations dans les eaux de nappe et de rivière a montré que le niveau de concentration est globalement plus élevé pour le bassin versant de Kerbernez que pour le bassin versant de Kerrien (Tab. 3.9, Fig. 3.27). Deux hypothèses peuvent être évoquées pour expliquer la différence de niveau de concentration entre les deux bassins versants :

- les apports de cations sont plus importants pour le bassin versant de Kerbernez, ceci pouvant être dû à des processus d'évapotranspiration plus intenses ou à une pression agricole plus forte,
- les exportations de cations sont plus importantes pour le bassin de Kerrien que pour le bassin versant de Kerbernez.

L'hypothèse de processus d'évapotranspiration plus intenses sur le bassin de Kerbernez semble difficilement envisageable étant donné que les deux bassins versants sont contigus, influencés par le même contexte climatique et caractérisés par des profondeurs moyennes de sol similaires. L'hypothèse d'une pression agricole plus forte pour le bassin de Kerbernez semble plausible, la moyenne des apports sur cinq ans étant plus élevée pour le bassin versant de Kerbernez (Tab. 3.7). Néanmoins, la moyenne sur 9 ans n'est pas significativement différente pour les deux bassins versants. Les bilans corrigés calculés d'après une recharge moyenne sur cinq ans (Tab. 3.13, Fig. 3.28) montrent que l'hypothèse d'une exportation de cations plus

forte pour le bassin de Kerrien n'est pas réellement envisageable pour expliquer la différence de niveau de concentration entre les deux bassins versants. Les bilans d'éléments sont globalement identiques pour les deux bassins versants, excepté pour l'élément K, dont l'excédent est deux fois plus fort pour le bassin de Kerbernez. Au regard de nos résultats, la seconde hypothèse semble donc être la plus réaliste pour expliquer le différentiel de concentration entre les deux bassins versants. Néanmoins, cette différence de concentration entre les deux bassins ne peut être induite que par un impact de l'agriculture nettement plus important pour le bassin de Kerbernez. La différence n'étant pas réellement significative entre les deux bassins durant la période pour laquelle nous disposons des données, nous faisons l'hypothèse que durant les années 80-90, l'agriculture était plus intense pour le bassin versant de Kerbernez. L'impact de cette agriculture intensive s'exprime à travers les fortes concentrations mesurées 15 à 20 années après. Ceci rejoint les observations de nombreux auteurs mettant en évidence des temps de résidence élevés, dus à une forte inertie des bassins versants (Steinheimer et Scoggin, 1998 ; Kirchner *et al.*, 2000 ; Molénat et Gascuel-Oudou, 2002).

4.3. Taux d'érosion

L'intensité des processus d'érosion peut être estimée à travers le calcul du taux d'érosion chimique, basé sur la connaissance des quantités d'éléments exportés aux exutoires des bassins versants. Le taux d'érosion peut être calculé :

- en considérant que tous les éléments dont le solde du bilan est négatif sont exportés aux exutoires des bassins versants, sans tenir compte des échanges cationiques avec la phase minérale ;
- en considérant uniquement l'altération des silicates, à travers les exportations de Si.

Le taux d'érosion chimique est très variable en fonction de la lame d'eau annuelle (Tab. 3.11 et 3.12). Ainsi, considérant une densité du matériau d'altération du granite de $2,6 \text{ g.cm}^{-3}$, le taux d'érosion chimique (calculé en considérant l'ensemble des éléments dont le bilan corrigé du déficit hydrologique est négatif) varie pour le bassin versant de Kerrien de 14 mm/1000 ans (soit 36 t.km^{-2}) pour l'année 2000-2001 à 0,8 mm/1000 ans (soit $2,2 \text{ t.km}^{-2}$) pour l'année 2001-2002. Pour le bassin versant de Kerbernez, le taux d'érosion chimique varie de 19 mm/1000 ans (soit 50 t.km^{-2}) pour l'année 2000-2001 à 0,2 mm/1000 ans (soit $0,60 \text{ t.km}^{-2}$) pour l'année 2001-2002.

Les taux d'érosion calculés d'après les bilans corrigés du déficit hydrologique, pour une recharge moyenne sur cinq ans, sont légèrement plus élevés pour le bassin versant de Kerrien ($8,3 \text{ mm/1000 ans}$, soit 22 t.km^{-2}) que pour le bassin de Kerbernez ($6,2 \text{ mm/1000 ans}$, soit 17

t.km⁻²) (Tab. 3.13). Des ordres de grandeur légèrement inférieurs sont donnés par Bouchard (1983) pour le bassin versant forestier de Carnoët dans le Finistère Sud (4,6 mm/1000 ans, soit 12,4 t.km⁻²) pour une lame annuelle drainée comparable au bassin versant de Kerrien.

Si l'on considère uniquement les flux de silice, les taux d'érosion sont similaires pour les deux bassins versants : 0,14 et 0,13 mol.m⁻² respectivement pour les bassins de Kerrien et Kerbernez (Tab. 3.13). Ces valeurs sont élevées par rapport aux gammes de variations (de 0,015 à 0,20 mol.m⁻²) données par White et Blum (1995) d'après l'étude de 34 bassins versants sur socle granitique.

Ces résultats montrent que l'érosion chimique des bassins versants sous contraintes agricoles est globalement élevée par rapport à d'autres types d'occupation du sol.

4. CONCLUSION

L'étude des processus d'érosion chimique sur les bassins versants de Kerbernez et Kerrien, durant deux années hydrologiquement contrastées, a montré la forte influence de la lame drainée annuelle sur les quantités d'éléments exportés et sur les bilans d'éléments. Nous avons mis en évidence la pertinence de la correction du déficit hydrologique dans le calcul des bilans d'éléments. K est excédentaire dans les deux bassins versants, alors que Na, Mg et Si sont systématiquement exportés. Nous avons montré que la part d'échanges cationiques sur les phases minérales pouvait être importante et expliquer une part non négligeable des exportations du système. Une des perspectives de ce travail consiste à mieux caractériser la contribution des échanges cationiques par rapport aux exportations d'éléments. L'étude des rapports isotopiques du strontium dans les eaux de nappe, rivière, minéraux et lessivages de sols devrait apporter des connaissances supplémentaires sur les mécanismes d'érosion chimique de ces bassins versants.

Les différences de niveaux de concentration entre les deux bassins versants peuvent s'expliquer par l'impact d'une agriculture ancienne plus intensive sur le bassin de Kerbernez que sur le bassin de Kerrien. Nos résultats ont permis de mettre en évidence le décalage entre les entrées et les sorties du système et de montrer que les bassins versants de petite taille sont également marqués par une inertie importante. Dans un contexte d'agriculture intensive, une telle inertie est lourde de conséquences car les flux polluants sont marqués dans la mémoire des systèmes.

Références

- Aubert, D., Probst, A., Stille, P., Viville, D. 2002. Evidence of hydrological control of Sr behavior in stream water (Strengbach catchment, Vosges mountains, France). *Applied Geochemistry* **17**(3) : 285-300.
- Bailey, S.W., Hornbeck, J.W., Driscoll, C.T., Gaudette, H.E., 1996. Calcium inputs and transport in a base-poor forest ecosystem as interpreted by Sr isotopes. *Water Resources Research* **32** (3) : 707-719.
- Bouchard, M., 1983. Bilan géochimique et origine d'éléments dissous dans un bassin versants granitique breton (France). *Revue de Géologie Dynamique et de Géographie Physique* **24**(4) : 363-379.
- Bouhnik-Le Coz, M., Petitjean, P., Serrat, E., 2000. Validation d'un Protocole Permettant le Dosage Simultané des Cations Majeurs et Traces dans les Eaux Douces Naturelles par ICP-MS. Cahiers Techniques de Géosciences Rennes. Université de Rennes 1.
- Capo, R.C., Stewart, B.W., Chadwick, O.A., 1998. Strontium isotopes as tracers of ecosystem processes : theory and methods. *Geoderma* **82**(1-3) : 197-225.
- Collins, R. and Jenkins A., 1996. The impact of agricultural land use on stream chemistry in the Middle Hills of the Himalayas, Nepal. *Journal of Hydrology* **185**(1-4) : 71-86.
- Dia, A., Gruau, G., Olivie-Lauquet, G., Riou, C., Molénat, J., Curmi, P., 2000. The distribution of rare earth elements in groundwaters : Assessing the role of source-rock composition, redox changes and colloidal particles. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64**(24) : 4131-4151.
- Gaillardet, J., Dupré, B., Louvat, P., Allegre, C.J., 1999. Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chemical Geology* **159**(1-4) : 3-30.
- Kirchner, J.W., Feng, X., Neal, C., 2000. Fractal stream chemistry and its implications for contaminant transport in catchments. *Nature*, **403** : 524-527.
- Legchenko, A., Baltassat, J-M., Bobachev, A., Martin, C., Robin, H., Vouillamoz, J-M., 2003. Magnetic Resonance Soundings Applied to Characterization of Aquifers. *accepté pour publication dans la revue Ground Water*.
- Likens, G.E., Bormann, F.H., Pierce, R.S., Eaton, J.S., Johnson, N.M., 1977. *Biogeochemistry of a Forested Ecosystem*, Springer-Verlag, New York.
- Lockwood, P.V., McGarity, J.W., Charley, J.L., 1995. Measurement of chemical weathering rates using naturel chloride as tracer. *Geoderma* **64** : 215-232.

- Martin, C., Aquilina, L., Faucheux, M., Gascuel-Oudou, C., Molénat, J., Ruiz, L., 2003. Seasonal and inter-annual variations of nitrate and chloride in streamwaters related to spatial and temporal patterns of groundwater concentrations in agricultural catchments. *accepté pour publication dans la revue Hydrological Processes*.
- Molénat, J., Davy, P., Gascuel-Oudou, C., Durand, P., 1999. Study of three subsurface hydrologic systems based on spectral and cross-spectral analysis of time series. *Journal of Hydrology*, **222** : 152-164.
- Molénat, Gascuel-Oudou, C., 2002. Modelling flow and nitrate transport in groundwater for the prediction of water travel times and of consequences of land use evolution on water quality. *Hydrological Processes*, **16** : 479-492.
- McBride, M., Spiers, G., 2001. Trace element contents of selected fertilizers and dairy manures as determined by ICP-MS. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* **32**(1-2) : 139-156.
- Probst, A., El Gh'mari, A., Aubert, D., Fritz, B., McNutt, R. 2000. Strontium as a tracer of weathering processes in a silicate catchment polluted by acid atmospheric inputs, Strengbach, France. *Chemical Geology* **170** : 203-219.
- Riou, C., 1995. Sources Des Excès de Phosphore Dans Les Eaux Superficielles de Bretagne. Rapport de DEA de Géosciences, université de Rennes 1.
- Ruiz, L., Abiven, S., Durand, P., Martin, C., Vertès, F., Beaujouan, V., 2002a. Effect on nitrate concentration in stream water of agricultural practices in six small catchments in Brittany : I. Annual nitrogen budgets. *Hydrology and Earth System Sciences* **6**(3) : 497-505.
- Ruiz, L., Abiven, S., Martin, C., Durand, P., Beaujouan, V., Molénat, J., 2002b. Effect on nitrate concentration in stream water of agricultural practices in six small catchments in Brittany : II. Temporal variations and mixing processes. *Hydrology and Earth System Sciences* **6**(3) : 507-513.
- Steinheimer, T.R., Scoggin, K.D, 1998. Agricultural chemical movement through a field-size watershed in Iowa : surface hydrology and distribution of nitrate in groundwater. *Environmental Science and Technology*, **32**(8) : 1039-1047.
- Stonestrom, D.A., White, A.F., Akstin, K.C., 1998. Determining rates of chemical weathering in soils—solute transport versus profile evolution. *Journal of Hydrology* **209** : 331-345.
- Stutter, M., Smart, R., Cresser, M., 2002. Calibration of the sodium base cation dominance index of weathering for the River Dee catchment in north-east Scotland. *Applied Geochemistry* **17**(1) : 11-19.

Sverdrup, H., Warfvinge, P., 1993. Calculating field weathering rates using a mechanistic geochemical model PROFILE. *Applied Geochemistry* **8**(3) : 273-283.

Viers, J., Dupré, B., Braun, J-J., Deberdt, S., Angeletti, B., Ngoupayou, J.N., Michard, A., 2000. Major and trace element abundances, and strontium isotopes in the Nyong basin rivers (Cameroon) : constraints on chemical weathering processes and elements transport mechanisms in humid tropical environments. *Chemical Geology* **169**(1-2) : 211-241.

White, A.F., Blum, A.E., 1995. Climatic Effects on Chemical Weathering in Watersheds : Application of Mass Balance Approaches. *Solute Modelling in Catchment Systems*. John Wiley and Sons Ltd.

Widory, D., Chery, L., Mougin, B., Talbo, H., Bonnin, J., Plancard, D., Rochdi-Ghandour, H., 2001. *Traçage Isotopique Des Sources de Nitrates Dans Les Eaux Souterraines : Cas Du Bassin de l'Arguenon (Côtes-d'Armor)*. Rapport BRGM.

Lame d'eau (mm)	2000-2001	2001-2002	Moyenne sur 5 ans
P	1651	827	1235
ETP	695	644	657
P/ETP	2,4	1,3	1,9
Q_{Kerbernez}	573	222	343
<i>Bilan hydrologique</i>	383	-39	235
Q_{Kerrien}	926	151	426
<i>Bilan hydrologique</i>	30	32	152

TAB. 3.6 – Lames d'eau (mm) précipitée (P), évapotranspirée (ETP) et écoulée à l'exutoire des bassins versants de Kerbernez, Kerrien pour les années 2000-2001 et 2001-2002. Les lames d'eau moyennes sont calculées sur une période de cinq ans (1997 à 2002), de novembre à novembre.

Apport	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	<i>moyenne/5 ans</i>	<i>moyenne/9 ans</i>
	Bassin versant de Kerbernez										
Ammonitrate (kg.Ha ⁻¹)	1000	1200	1350	1560	1650	1700	1500	1040	1760	1530	1420
Engrais NPK (kg.Ha ⁻¹)	300	0	100	800	450	100	0	0	0	110	39
Urée (kg.Ha ⁻¹)	0	0	0	0	0	0	0	150	100	50	28
KCl (kg.Ha ⁻¹)	0	0	0	200	300	0	500	400	0	240	156
Lisiers (m ³)	26	34	71	10	13	32	20	20	47	26	30
Fumiers (m ³)	0	0	0	0	30	19	0	30	0	16	9
	Bassin versant de Kerrien										
Ammonitrate (kg.Ha ⁻¹)	2530	1900	1400	1450	1090	1440	1320	1250	1280	1280	1520
Engrais NPK (kg.Ha ⁻¹)	300	0	300	1000	100	100	0	0	0	40	40
Urée (kg.Ha ⁻¹)	0	0	0	0	50	0	0	0	0	10	6
KCl (kg.Ha ⁻¹)	0	0	0	0	0	0	300	400	0	140	78
Lisiers (m ³)	52	42	43	0	1	22	32	9	9	15	23
Fumiers (m ³)	0	0	0	0	36	0	0	40	0	15	6

TAB. 3.7 – Synthèse des apports agricoles sur les bassins versants de Kerbernez et Kerrien de 1993 à 2001

Produit apporté	Unités	Cl	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Cr	Mn	Fe
NPK ^a	g.kg ⁻¹	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	0,03	nm	nm
NPK ^b	g.kg ⁻¹	<u>26</u>	<u>1,5</u>	<u>5,0</u>	<u>0,9</u>	<u>3,5</u>	<u>120</u>	<u>19,7</u>	<u>0,02</u>	<u>0,1</u>	<u>0,6</u>
Ammonitrate ^a	g.kg ⁻¹	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	<u>1.10⁻³</u>	nm	nm
Urée ^a	g.kg ⁻¹	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	<u>1.10⁻³</u>	nm	nm
Lisier de porc ^b	g.kg ⁻¹	<u>1,4</u>	<u>23,4</u>	<u>67,5</u>	<u>2,3</u>	<u>15,4</u>	<u>156</u>	<u>31,7</u>	<u>0,04</u>	<u>1,4</u>	<u>3,5</u>
Lisier de porc ^c	g.kg ⁻¹	nm	<u>15</u>	<u>29</u>	nm	nm	<u>63</u>	<u>109</u>	nm	nm	nm
Fumiers bovins ^a	g.kg ⁻¹	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	<u>4,6.10⁻³</u>	nm	nm
Fumiers bovins ^d	mg.L ⁻¹	<u>152</u>	<u>76,1</u>	<u>46,7</u>	<u>0,03</u>	<u>6,35</u>	<u>7,7</u>	<u>99,1</u>	nm	<u>0,15</u>	<u>0,02</u>

	Cu	Zn	Rb	Sr	Cd	Ba	Pb	Th	U
NPK ^a	2.10 ⁻³	41.10 ⁻³	29.10 ⁻³	37.10 ⁻³	1,5.10 ⁻³	2.10 ⁻³	0,9.10 ⁻³	nm	65.10 ⁻³
NPK ^b	<u>0,15</u>	<u>0,78</u>	<u>0,44</u>	<u>0,85</u>	nm	nm	<u>3.10⁻³</u>	<u>2.10⁻³</u>	<u>7,5.10⁻³</u>
Ammonitrate ^a	12.10 ⁻³	5.10 ⁻³	0,7.10 ⁻³	1.10 ⁻³	0,1.10 ⁻³	1.10 ⁻³	0,2.10 ⁻³	nm	0,1.10 ⁻³
Urée ^a	<u>1.10⁻³</u>	<u>7.10⁻³</u>	<u>0,4.10⁻³</u>	<u>1.10⁻³</u>	<u>0,1.10⁻³</u>	<u>1.10⁻³</u>	<u>0,3.10⁻³</u>	nm	<u>0,3.10⁻³</u>
Lisier de porc ^b	<u>1,17</u>	<u>3</u>	<u>0,18</u>	<u>0,10</u>	nm	nm	<u>5.10⁻⁴</u>	<u>2.10⁻⁴</u>	<u>1,3.10⁻⁴</u>
Lisier de porc ^c	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm
Fumiers bovins ^a	0,14	0,19	<u>0,02</u>	<u>0,07</u>	<u>0,2.10⁻³</u>	<u>0,05</u>	<u>2,2.10⁻³</u>	nm	<u>1,4.10⁻³</u>
Fumiers bovins ^d	<u>0,02</u>	<u>0,07</u>	nm	nm	nm	nm	<u>0,002</u>	nm	nm

TAB. 3.8 – Synthèse des concentrations des éléments contenus dans les produits apportés par l'agriculture. Les données soulignées sont celles utilisées dans le calcul des bilans d'éléments.

^a (McBride et Spiers, 2001)

^b (Riou, 1995)

^c Analyses effectuées sur les lisiers de porc spécifiquement apportés sur les bassins versants étudiés.

^d (Widory et al., 2001)

nm : non mesuré

Élément	Année 2000-2001			Année 2001-2002		
	C_{pluie}	C_{KER}	C_{KKBZ}	C_{pluie}	C_{KER}	C_{KKBZ}
Cl	$0,27 \pm 0,09$	$0,87 \pm 0,06$	$1,01 \pm 0,05$	$0,22 \pm 0,16$	$0,98 \pm 0,08$	$1,05 \pm 0,07$
Na	$0,15 \pm 0,10$	$0,86 \pm 0,05$	$1,06 \pm 0,05$	$0,13 \pm 0,15$	$0,99 \pm 0,09$	$1,13 \pm 0,06$
Mg	$0,03 \pm 0,01$	$0,31 \pm 0,03$	$0,43 \pm 0,03$	$0,02 \pm 0,02$	$0,34 \pm 0,05$	$0,44 \pm 0,06$
Al	$4.10^{-4} \pm 2.10^{-4}$	$1.10^{-3} \pm 3.10^{-4}$	$7.10^{-4} \pm 2.10^{-4}$	$3.10^{-4} \pm 2.10^{-4}$	$1.10^{-3} \pm 1.10^{-3}$	$7.10^{-4} \pm 4.10^{-4}$
Si	$1.10^{-3} \pm 2.10^{-3}$	$0,25 \pm 0,02$	$0,29 \pm 0,02$	$2.10^{-4} \pm 7.10^{-4}$	$0,27 \pm 0,04$	$0,34 \pm 0,01$
K	$7.10^{-3} \pm 5.10^{-3}$	$0,13 \pm 0,03$	$0,10 \pm 0,01$	$8.10^{-3} \pm 6.10^{-3}$	$0,12 \pm 0,03$	$0,13 \pm 0,03$
Ca	$2.10^{-2} \pm 9.10^{-3}$	$0,26 \pm 0,02$	$0,36 \pm 0,03$	$8.10^{-3} \pm 4.10^{-3}$	$0,30 \pm 0,07$	$0,34 \pm 0,07$
Cr	$7.10^{-6} \pm 3.10^{-6}$	$3.10^{-5} \pm 7.10^{-6}$	$3.10^{-5} \pm 8.10^{-6}$	$3.10^{-6} \pm 2.10^{-6}$	$1.10^{-5} \pm 3.10^{-6}$	$1.10^{-5} \pm 4.10^{-6}$
Mn	$6.10^{-5} \pm 5.10^{-5}$	$3.10^{-4} \pm 1.10^{-4}$	$4.10^{-4} \pm 1.10^{-4}$	$6.10^{-5} \pm 4.10^{-5}$	$1.10^{-4} \pm 9.10^{-5}$	$2.10^{-4} \pm 6.10^{-5}$
Fe	$1.10^{-4} \pm 4.10^{-5}$	$1.10^{-3} \pm 6.10^{-4}$	$7.10^{-4} \pm 5.10^{-4}$	$5.10^{-5} \pm 9.10^{-5}$	$2.10^{-3} \pm 2.10^{-3}$	$1.10^{-3} \pm 7.10^{-4}$
Cu	$2.10^{-5} \pm 8.10^{-6}$	$8.10^{-6} \pm 5.10^{-6}$	$1.10^{-5} \pm 4.10^{-6}$	$2.10^{-5} \pm 6.10^{-6}$	$1.10^{-5} \pm 7.10^{-6}$	$2.10^{-5} \pm 9.10^{-6}$
Zn	$6.10^{-4} \pm 1.10^{-4}$	$1.10^{-4} \pm 5.10^{-5}$	$1.10^{-4} \pm 8.10^{-5}$	$5.10^{-4} \pm 8.10^{-5}$	$2.10^{-4} \pm 7.10^{-5}$	$1.10^{-4} \pm 9.10^{-5}$
Rb	$4.10^{-6} \pm 2.10^{-6}$	$6.10^{-5} \pm 1.10^{-5}$	$6.10^{-5} \pm 5.10^{-6}$	$4.10^{-6} \pm 1.10^{-6}$	$6.10^{-5} \pm 1.10^{-5}$	$6.10^{-5} \pm 1.10^{-5}$
Sr	$2.10^{-4} \pm 7.10^{-5}$	$1.10^{-3} \pm 7.10^{-5}$	$2.10^{-3} \pm 6.10^{-5}$	$3.10^{-5} \pm 2.10^{-5}$	$1.10^{-3} \pm 1.10^{-4}$	$2.10^{-3} \pm 4.10^{-4}$
Cd	$2.10^{-6} \pm 3.10^{-6}$	$8.10^{-7} \pm 2.10^{-7}$	$1.10^{-6} \pm 1.10^{-7}$	$2.10^{-6} \pm 1.10^{-6}$	$9.10^{-7} \pm 4.10^{-7}$	$2.10^{-6} \pm 7.10^{-7}$
Ba	$4.10^{-5} \pm 2.10^{-5}$	$2.10^{-4} \pm 2.10^{-5}$	$2.10^{-4} \pm 2.10^{-5}$	$5.10^{-6} \pm 4.10^{-6}$	$2.10^{-4} \pm 4.10^{-5}$	$2.10^{-4} \pm 4.10^{-5}$
Pb	$2.10^{-6} \pm 7.10^{-7}$	$4.10^{-7} \pm 2.10^{-7}$	$4.10^{-7} \pm 2.10^{-7}$	$1.10^{-6} \pm 5.10^{-7}$	$6.10^{-7} \pm 6.10^{-7}$	$8.10^{-7} \pm 4.10^{-7}$
Th	$8.10^{-9} \pm 8.10^{-9}$	$4.10^{-8} \pm 2.10^{-8}$	$2.10^{-8} \pm 9.10^{-9}$	$4.10^{-9} \pm 7.10^{-9}$	$5.10^{-8} \pm 5.10^{-8}$	$2.10^{-8} \pm 2.10^{-8}$
U	$5.10^{-7} \pm 3.10^{-7}$	$2.10^{-6} \pm 6.10^{-7}$	$3.10^{-6} \pm 5.10^{-7}$	$2.10^{-8} \pm 2.10^{-8}$	$2.10^{-6} \pm 1.10^{-6}$	$3.10^{-6} \pm 9.10^{-7}$

TAB. 3-9 – Moyenne pondérée annuelle \pm écartype des concentrations en éléments ($mmol.L^{-1}$) mesurées dans les eaux de pluie (C_{pluie}) et aux exutoires des bassins versants de Kerrien (C_{KER}) et Kerbernez (C_{KKBZ}) pour les années hydrologiques 2000-2001 et 2001-2002.

Élément	Année 2000-2001					Année 2001-2002				
	Φ_{pluie}	$\Phi_{agric-KER}$	$\Phi_{export-KER}$	$\Phi_{agric-KBZ}$	$\Phi_{export-KBZ}$	Φ_{pluie}	$\Phi_{agric-KER}$	$\Phi_{export-KER}$	$\Phi_{agric-KBZ}$	$\Phi_{export-KBZ}$
Cl	0,30	0,54	0,81	0,54	0,58	0,27	6.10 ⁻⁴	0,15	3.10 ⁻³	0,23
Na	0,17	0,01	0,80	0,02	0,61	0,16	0,01	0,15	0,05	0,25
Mg	0,03	0,02	0,29	0,04	0,24	0,03	0,02	0,05	0,09	0,10
Al	5.10 ⁻⁴	1.10 ⁻³	1.10 ⁻³	3.10 ⁻³	4.10 ⁻⁴	5.10 ⁻⁴	1.10 ⁻³	2.10 ⁻⁴	0,01	2.10 ⁻⁴
Si	2.10 ⁻³	0,01	0,23	0,02	0,17	7.10 ⁻⁴	0,01	0,04	0,04	0,07
K	0,01	0,56	0,12	0,59	0,06	0,02	0,02	0,02	0,13	0,03
Ca	0,02	0,04	0,24	0,08	0,20	0,01	0,04	0,05	0,19	0,08
Cr	7.10 ⁻⁶	1.10 ⁻⁵	2.10 ⁻⁵	4.10 ⁻⁵	2.10 ⁻⁵	4.10 ⁻⁶	1.10 ⁻⁵	2.10 ⁻⁶	7.10 ⁻⁵	3.10 ⁻⁶
Mn	6.10 ⁻⁵	4.10 ⁻⁴	2.10 ⁻⁴	8.10 ⁻⁴	2.10 ⁻⁴	1.10 ⁻⁴	4.10 ⁻⁴	2.10 ⁻⁵	2.10 ⁻³	5.10 ⁻⁵
Fe	1.10 ⁻⁴	9.10 ⁻⁴	9.10 ⁻⁴	2.10 ⁻³	4.10 ⁻⁴	2.10 ⁻⁴	9.10 ⁻⁴	3.10 ⁻⁴	5.10 ⁻³	2.10 ⁻⁴
Cu	2.10 ⁻⁵	3.10 ⁻⁴	7.10 ⁻⁶	6.10 ⁻⁴	6.10 ⁻⁶	3.10 ⁻⁵	3.10 ⁻⁴	2.10 ⁻⁶	1.10 ⁻³	4.10 ⁻⁶
Zn	7.10 ⁻⁴	7.10 ⁻⁴	9.10 ⁻⁵	1.10 ⁻³	6.10 ⁻⁵	7.10 ⁻⁴	7.10 ⁻⁴	3.10 ⁻⁵	4.10 ⁻³	3.10 ⁻⁵
Rb	4.10 ⁻⁶	3.10 ⁻⁵	6.10 ⁻⁵	7.10 ⁻⁵	3.10 ⁻⁵	6.10 ⁻⁶	3.10 ⁻⁵	9.10 ⁻⁶	2.10 ⁻⁴	1.10 ⁻⁵
Sr	2.10 ⁻⁴	2.10 ⁻⁵	1.10 ⁻³	4.10 ⁻⁵	1.10 ⁻³	6.10 ⁻⁵	2.10 ⁻⁵	2.10 ⁻⁴	9.10 ⁻⁵	4.10 ⁻⁴
Cd	3.10 ⁻⁶	0	8.10 ⁻⁷	1.10 ⁻⁷	6.10 ⁻⁷	2.10 ⁻⁶	0	1.10 ⁻⁷	9.10 ⁻⁸	3.10 ⁻⁷
Ba	5.10 ⁻⁵	0	2.10 ⁻⁴	1.10 ⁻⁶	1.10 ⁻⁴	9.10 ⁻⁶	0	3.10 ⁻⁵	7.10 ⁻⁷	4.10 ⁻⁵
Pb	2.10 ⁻⁶	4.10 ⁻⁸	4.10 ⁻⁷	3.10 ⁻⁷	2.10 ⁻⁷	1.10 ⁻⁶	4.10 ⁻⁸	1.10 ⁻⁷	3.10 ⁻⁷	2.10 ⁻⁷
Th	9.10 ⁻⁹	1.10 ⁻⁸	4.10 ⁻⁸	3.10 ⁻⁸	9.10 ⁻⁹	1.10 ⁻⁸	1.10 ⁻⁸	7.10 ⁻⁹	7.10 ⁻⁸	4.10 ⁻⁹
U	5.10 ⁻⁷	8.10 ⁻⁹	2.10 ⁻⁶	6.10 ⁻⁷	2.10 ⁻⁶	4.10 ⁻⁸	8.10 ⁻⁹	3.10 ⁻⁷	5.10 ⁻⁷	7.10 ⁻⁷

TAB. 3.10 – *Éléments apportés (mol.m⁻²) par la pluie (Φ_{pluie}), par l'agriculture (Φ_{agric}) et exportés (Φ_{export}) aux exutoires des bassins versants de Kerrien et Kerbernez pour les années hydrologiques 2000-2001 et 2001-2002.*

Année 2000-2001

Élément	Kerrien			Kerbernez		
	Bilan simple	Bilan corr. agric	Bilan corr. hydro	Bilan simple	Bilan corr. agric	Bilan corr. hydro
Cl	-0,51	0,03	2.10 ⁻³	-0,28	0,26	-0,13
Na	-0,62	-0,61	-0,64	-0,43	-0,41	-0,82
Mg	-0,26	-0,24	-0,25	-0,22	-0,18	-0,34
Al	-5.10 ⁻⁴	8.10 ⁻⁴	8.10 ⁻⁴	8.10 ⁻⁵	3.10 ⁻³	3.10 ⁻³
Si	-0,23	-0,22	-0,22	-0,17	-0,15	-0,26
K	-0,12	0,45	0,44	-0,05	0,54	0,50
Ca	-0,22	-0,18	-0,19	-0,18	-0,10	-0,24
Cr	-2.10 ⁻⁵	-4.10 ⁻⁶	-5.10 ⁻⁶	-8.10 ⁻⁶	3.10 ⁻⁵	2.10 ⁻⁵
Mn	-2.10 ⁻⁴	2.10 ⁻⁴	2.10 ⁻⁴	-2.10 ⁻⁴	7.10 ⁻⁴	5.10 ⁻⁴
Fe	-8.10 ⁻⁴	1.10 ⁻⁴	9.10 ⁻⁵	-3.10 ⁻⁴	2.10 ⁻³	1.10 ⁻³
Cu	2.10 ⁻⁵	3.10 ⁻⁴	3.10 ⁻⁴	2.10 ⁻⁵	6.10 ⁻⁴	6.10 ⁻⁴
Zn	6.10 ⁻⁴	1.10 ⁻³	1.10 ⁻³	6.10 ⁻⁴	2.10 ⁻³	2.10 ⁻³
Rb	-5.10 ⁻⁵	-2.10 ⁻⁵	-2.10 ⁻⁵	-3.10 ⁻⁵	4.10 ⁻⁵	2.10 ⁻⁵
Sr	-9.10 ⁻⁴	-2.10 ⁻³				
Cd	2.10 ⁻⁶					
Ba	-1.10 ⁻⁴	-1.10 ⁻⁴	-1.10 ⁻⁴	-6.10 ⁻⁵	-5.10 ⁻⁵	-1.10 ⁻⁴
Pb	2.10 ⁻⁶					
Th	-3.10 ⁻⁸	-2.10 ⁻⁸	-2.10 ⁻⁸	8.10 ⁻¹⁰	3.10 ⁻⁸	2.10 ⁻⁸
U	-2.10 ⁻⁶	-2.10 ⁻⁶	-2.10 ⁻⁶	-1.10 ⁻⁶	-6.10 ⁻⁷	-2.10 ⁻⁶
$\Sigma(\text{bilan} < 0)$	1,95	1,25	1,31	1,33	0,84	1,79
Taux d'érosion (mm/1000ans)	23	13	14	15	9	19

TAB. 3.11 – Bilans d'éléments chimiques (mol.m^{-2}) : bilans simples ($\Phi_{\text{export}} - \Phi_{\text{pluie}}$), corrigés des apports agricoles ($\Phi_{\text{export}} - \Phi_{\text{pluie}} - \Phi_{\text{agric}}$) et corrigés de la lame drainée annuelle, pour les bassins versants de Kerrien et Kerbernez pour l'année hydrologique 2000-2001.

Année 2001-2002

Elément	Kerrien			Kerbernez		
	Bilan simple	Bilan corr. agric	Bilan corr. hydro	Bilan simple	Bilan corr. agric	Bilan corr. hydro
Cl	0,12	0,12	0,09	0,03	0,04	0,08
Na	0,01	0,02	-0,01	-0,09	-0,04	0,01
Mg	-0,02	0,01	-0,02	-0,07	0,02	0,04
Al	3.10^{-4}	2.10^{-3}	2.10^{-3}	4.10^{-4}	0,01	7.10^{-3}
Si	-0,04	-0,03	-0,04	-0,07	-0,03	-0,02
K	-3.10^{-3}	0,02	0,02	-0,01	0,11	0,12
Ca	-0,03	2.10^{-3}	-0,01	-0,06	0,13	0,14
Cr	2.10^{-6}	1.10^{-5}	1.10^{-5}	1.10^{-6}	7.10^{-5}	7.10^{-5}
Mn	1.10^{-4}	5.10^{-4}	5.10^{-4}	7.10^{-5}	2.10^{-3}	2.10^{-3}
Fe	-9.10^{-5}	8.10^{-4}	8.10^{-4}	-4.10^{-5}	5.10^{-3}	5.10^{-3}
Cu	3.10^{-5}	3.10^{-4}	3.10^{-4}	3.10^{-5}	1.10^{-3}	1.10^{-3}
Zn	7.10^{-4}	1.10^{-3}	1.10^{-3}	7.10^{-4}	4.10^{-3}	4.10^{-3}
Rb	-3.10^{-6}	3.10^{-5}	3.10^{-5}	-7.10^{-6}	2.10^{-4}	2.10^{-4}
Sr	-1.10^{-4}	-1.10^{-4}	-2.10^{-4}	-4.10^{-4}	-3.10^{-4}	-2.10^{-4}
Cd	2.10^{-6}	2.10^{-6}	2.10^{-6}	2.10^{-6}	2.10^{-6}	2.10^{-6}
Ba	-2.10^{-5}	-2.10^{-5}	-3.10^{-5}	-3.10^{-5}	-3.10^{-5}	-3.10^{-5}
Pb	1.10^{-6}	1.10^{-6}	1.10^{-6}	1.10^{-6}	2.10^{-6}	2.10^{-6}
Th	6.10^{-9}	2.10^{-8}	2.10^{-8}	9.10^{-9}	8.10^{-8}	8.10^{-8}
U	-3.10^{-7}	-3.10^{-7}	-3.10^{-7}	-6.10^{-7}	-2.10^{-7}	-6.10^{-8}
$\Sigma(\text{bilan} < 0)$	0,10	0,04	0,08	0,31	0,07	0,02
Taux érosion (mm/1000ans)	1	0,4	0,8	3,5	0,7	0,2

TAB. 3.12 – Bilans d'éléments chimiques (mol.m^{-2}) : bilans simples ($\Phi_{\text{export}} - \Phi_{\text{pluie}}$), corrigés des apports agricoles ($\Phi_{\text{export}} - \Phi_{\text{pluie}} - \Phi_{\text{agric}}$) et corrigés de la lame drainée annuelle, pour les bassins versants de Kerrien et Kerbernez pour l'année hydrologique 2001-2002.

Moyenne sur 5 ans

Élément	Kerrien			Kerbernez		
	Bilan simple	Bilan corr. agric	Bilan corr. hydro	Bilan simple	Bilan corr. agric	Bilan corr. hydro
Cl	-0,12	0,15	-0,06	-0,08	0,19	0,07
Na	-0,23	-0,22	-0,36	-0,21	-0,17	-0,35
Mg	-0,12	-0,10	-0,15	-0,12	-0,06	-0,13
Al	7.10^{-5}	1.10^{-3}	2.10^{-3}	3.10^{-4}	0,01	4.10^{-3}
Si	-0,11	-0,11	-0,14	-0,11	-0,08	-0,13
K	-0,04	0,25	0,18	-0,03	0,33	0,33
Ca	-0,10	-0,06	-0,08	-0,10	0,04	-0,03
Cr	-3.10^{-6}	8.10^{-6}	1.10^{-5}	-2.10^{-6}	5.10^{-5}	3.10^{-5}
Mn	2.10^{-5}	4.10^{-4}	6.10^{-4}	-6.10^{-6}	1.10^{-3}	1.10^{-3}
Fe	-3.10^{-4}	6.10^{-4}	1.10^{-3}	-4.10^{-5}	3.10^{-3}	2.10^{-3}
Cu	2.10^{-5}	3.10^{-4}	5.10^{-4}	2.10^{-5}	1.10^{-3}	8.10^{-4}
Zn	6.10^{-4}	1.10^{-3}	2.10^{-3}	7.10^{-4}	3.10^{-3}	3.10^{-3}
Rb	-2.10^{-5}	1.10^{-5}	4.10^{-5}	-1.10^{-5}	1.10^{-4}	6.10^{-5}
Sr	-4.10^{-4}	-4.10^{-4}	-5.10^{-4}	-5.10^{-4}	-5.10^{-4}	-6.10^{-4}
Cd	2.10^{-6}	2.10^{-6}	2.10^{-6}	2.10^{-6}	2.10^{-6}	2.10^{-8}
Ba	-5.10^{-5}	-5.10^{-5}	-8.10^{-5}	-4.10^{-5}	-4.10^{-5}	-8.10^{-5}
Pb	2.10^{-6}	2.10^{-6}	2.10^{-6}	2.10^{-6}	2.10^{-6}	2.10^{-6}
Th	-4.10^{-9}	9.10^{-9}	5.10^{-8}	8.10^{-9}	6.10^{-8}	3.10^{-8}
U	-6.10^{-7}	-5.10^{-7}	-7.10^{-7}	-7.10^{-7}	-1.10^{-7}	-8.10^{-7}
$\Sigma(\text{bilan} < 0)$	0,73	0,49	0,78	0,64	0,31	0,64
Taux érosion (mm/1000ans)	8,4	5,2	8,3	7,4	3,0	6,2

TAB. 3.13 – Bilans d'éléments chimiques (mol.m^{-2}) : bilans simples ($\Phi_{\text{export}} - \Phi_{\text{pluie}}$), corrigés des apports agricoles ($\Phi_{\text{export}} - \Phi_{\text{pluie}} - \Phi_{\text{agric}}$) et corrigés de la lame drainée annuelle moyenne, pour les bassins versants de Kerrien et Kerbernez, moyenne sur 5 ans.

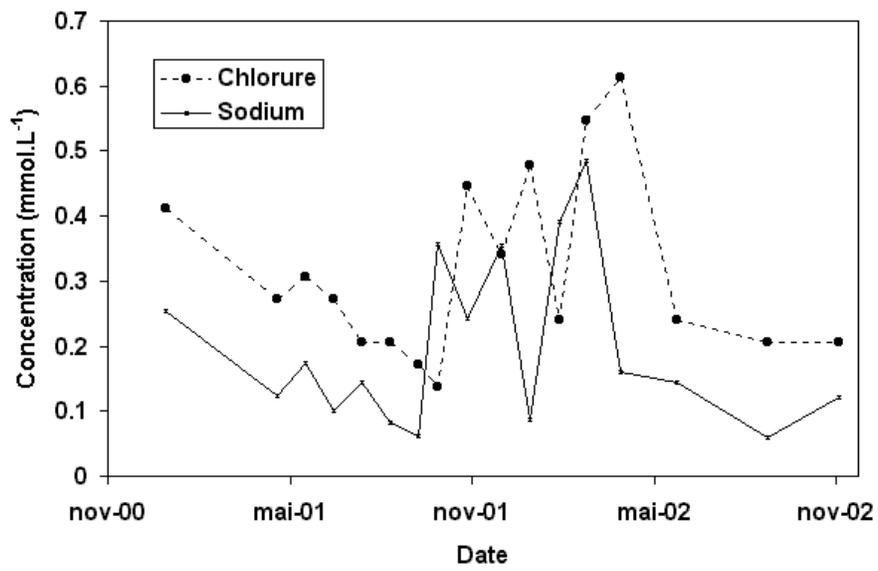


FIG. 3.26 – Variations saisonnières des concentrations en Cl et Na dans l'eau de pluie.

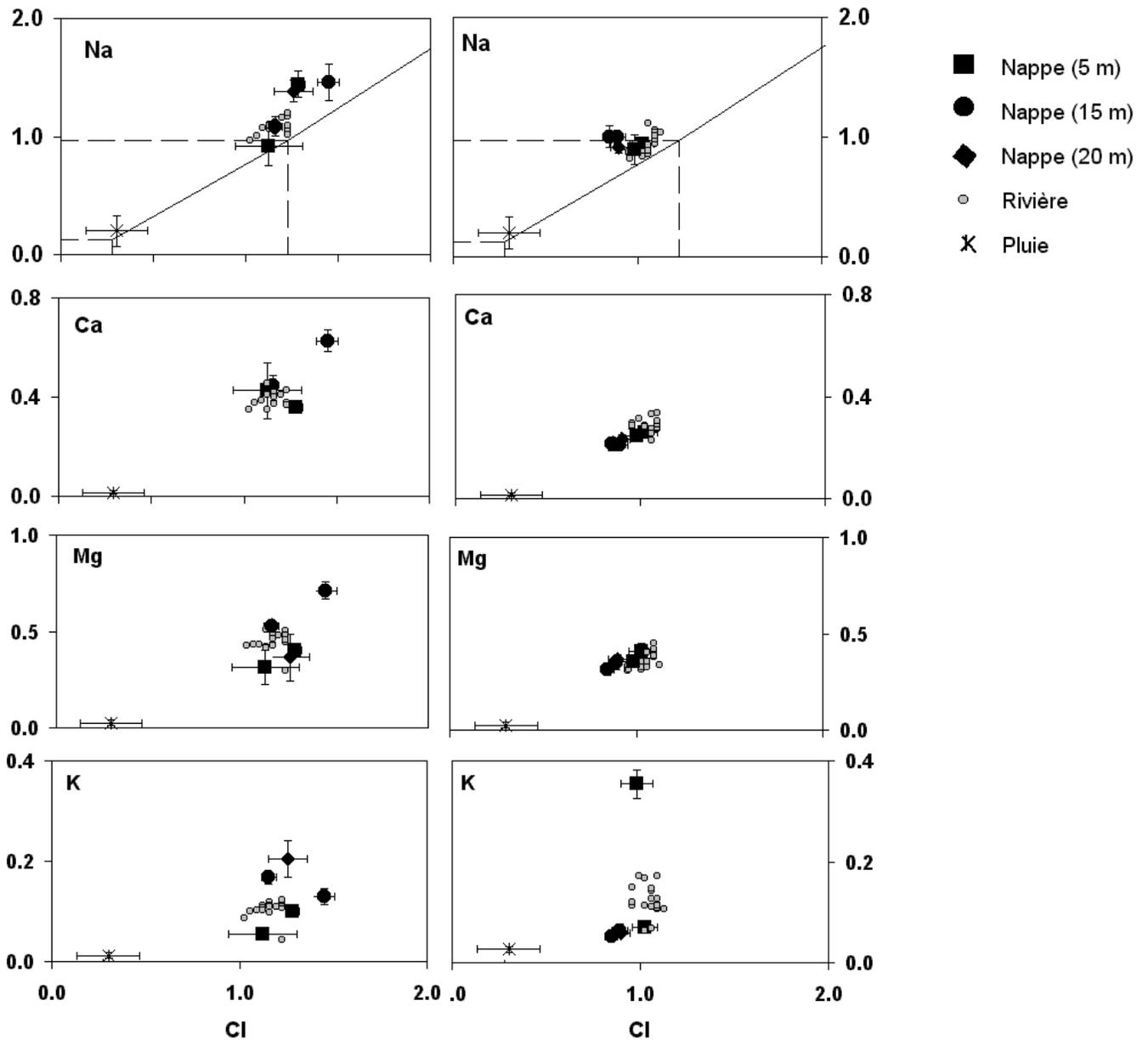


FIG. 3.27 – Concentrations (mmol.L^{-1}) en cations majeurs et chlorure dans les eaux de pluie, rivière et nappe des bassins versants de Kerbernez (diagrammes de gauche) et Kerrien (diagrammes de droite), pour les années 2000-2001 et 2001-2002. La droite de concentration de l'eau de pluie par évapotranspiration (trait plein), calculée avec un facteur de concentration égal à 2, ainsi que les valeurs attendues par concentration de l'eau de pluie par évapotranspiration (traites pointillés) sont indiquées sur le graphique $\text{Na}=\text{f}(\text{Cl})$.

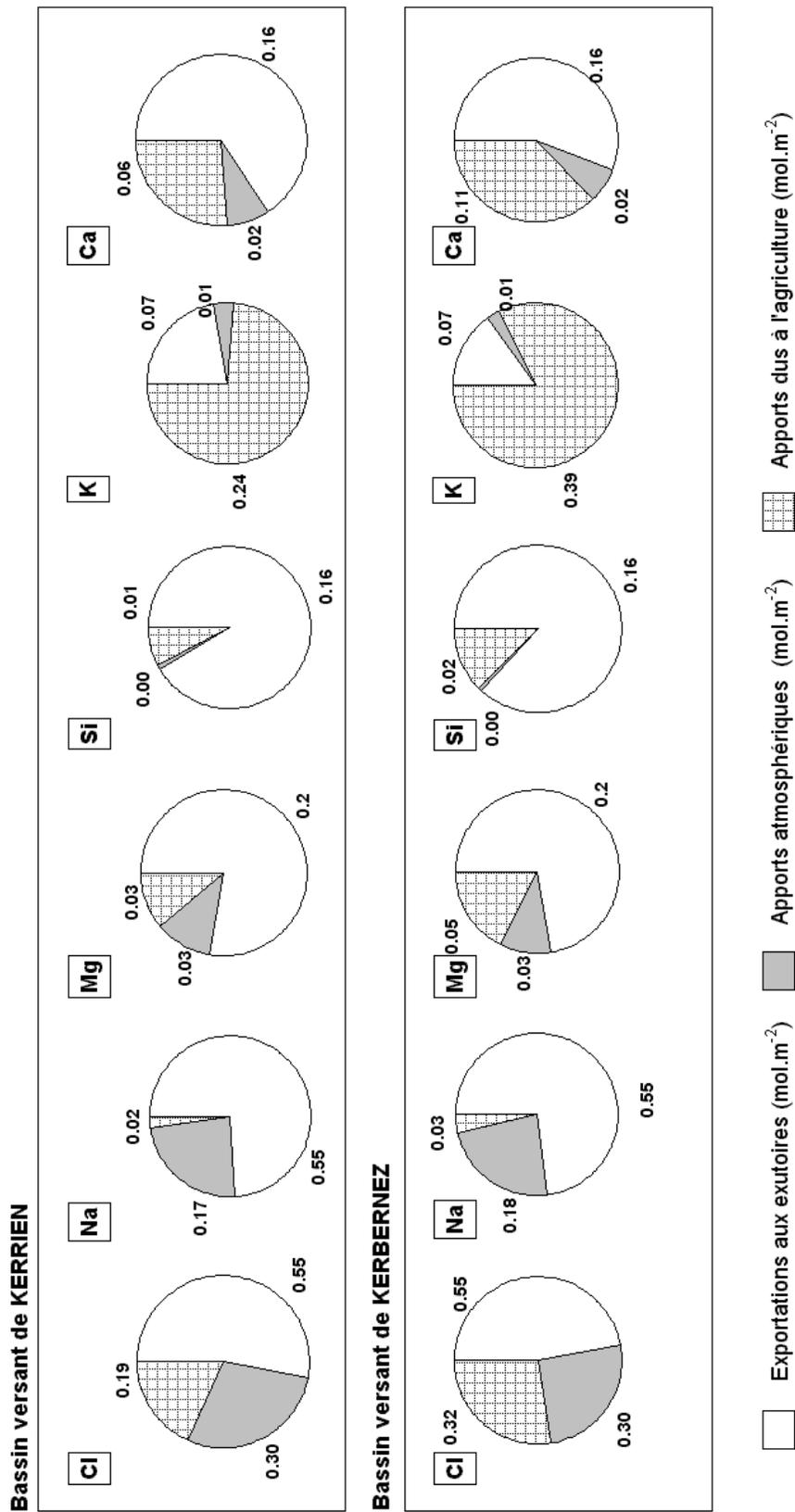


FIG. 3.28 – Quantité d'éléments apportés par la pluie, par l'agriculture et exportés aux exutoires des bassins versants de Kerrien et Kerbernez calculés pour une recharge annuelle moyenne sur cinq ans.

3.5 Conclusion du chapitre

Dans un premier temps, l'étude hydrologique et hydrochimique réalisée sur les bassins versants de Kerbernez et Kerrien a permis de mettre en évidence des différences de fonctionnement hydrologique et hydrochimique entre les deux bassins versants. Concernant le fonctionnement hydrologique des deux bassins versants, nous avons pu montrer que les différences sont essentiellement dues à une différence de réactivité des compartiments contribuant à la formation des débits. Le bassin versant de Kerbernez est marqué par une forte inertie due principalement à des conductivités hydrauliques faibles dans la nappe amont. Inversement, la dynamique du bassin versant de Kerrien est due à une contribution de réservoirs plus superficiels, caractérisés par des conductivités hydrauliques plus élevées. En terme d'hydrologie, les conséquences de ces différents types de fonctionnement s'expriment essentiellement au niveau de l'amplitude de variations des débits, de la dynamique des fluctuations dans les zones de bas-fond. En terme de chimie des eaux superficielles, les différences de fonctionnement hydrologique entre les deux bassins contribuent à maintenir un contraste de variations saisonnières et de dynamiques pluri-annuelles des teneurs en nitrate. Néanmoins, nous avons montré que le contraste de signature chimique entre les deux bassins versants n'est pas entièrement dû à une différence de fonctionnement hydrologique : les processus de dénitrification hétérotrophe dans les zones humides de fond de versant, ainsi que la distribution spatiale des teneurs en nitrate sont deux facteurs intervenant dans l'acquisition de la signature chimique des eaux superficielles des bassins versants de Kerbernez et Kerrien.

Dans un second temps, l'analyse de la variabilité spatiale des REE et du rapport isotopique du Strontium a permis de discuter des hypothèses de fonctionnement hydrologique et hydrochimique des bassins versants.

Les bilans d'éléments chimiques réalisés dans la dernière partie de l'étude hydrologique et hydrochimique confirment les observations effectuées d'après l'analyse des teneurs en nitrate et chlorure. Le bassin versant de Kerbernez semble marqué par une pression agricole plus forte que le bassin versant de Kerrien, et par des dynamiques de circulation des eaux plus lentes. La conjonction de ces deux paramètres expliquerait la différence de niveau de concentration entre les deux bassins.

Chapitre 4

Modélisation des processus hydrologiques et hydrochimiques impliqués dans le transfert des nitrates dans les bassins versants agricoles

4.1 Introduction

L'étude de l'hydrologie et de la composition chimique des eaux souterraines contribue à la connaissance des processus de transfert de l'eau et des éléments chimiques de la nappe vers les rivières. La modélisation permet de tester des hypothèses et d'analyser la sensibilité des résultats à certains paramètres. Nous allons dans ce chapitre montrer comment la modélisation, globale ou spatialisée, permet de tester l'effet des variations de paramètres physiques et chimiques sur les transferts d'eau et de nitrates. Ce chapitre est divisé en deux parties :

- La première partie concerne l'étude de la dynamique saisonnière et interannuelle des teneurs en nitrate dans les 6 bassins versants du site de Kerbernez (incluant les bassins versants de Kerbernez et Kerrien), selon une **approche de modélisation globale**. Ce travail a débuté dans le cadre du mémoire de fin d'études d'ingénieur de l'Ecole Supérieure d'Agronomie d'Angers de Samuel Abiven (Abiven, 2000), sous la responsabilité de Laurent Ruiz. J'ai poursuivi ce travail en affinant le jeu de paramètres, les phases de calage et de validation du modèle. Ce travail a fait l'objet de la rédaction d'un article publié dans la revue Hydrological Earth System Sciences (Ruiz et al., 2002b).
- La deuxième partie est axée, à travers le développement d'une **approche de modélisation spatialisée**, sur une analyse de sensibilité des flux d'eau et de nitrate à des variations de paramètres physiques et chimiques. Ce travail sera prochainement soumis à la revue Journal of Hydrology.

4.2 Approche de modélisation globale

4.2.1 Résumé de l'article

Une approche globale de modélisation est développée pour expliquer les différences entre les bassins versants en terme de débits et de variations inter-annuelles et saisonnières des teneurs en nitrate. L'écoulement de base à l'exutoire des bassins versants est considéré comme le mélange de deux réservoirs linéaires, dont la loi de vidange est représentée par une loi de Maillet. Les coefficients des lois de vidange sont contrastés : $\alpha = 3.10^{-2}$ jour⁻¹ pour le réservoir rapide, $\alpha = 15.10^{-5}$ jour⁻¹ pour le réservoir lent. Chaque réservoir est composé de deux compartiments, le premier étant un compartiment d'eau mobile contribuant à la formation des débits, le second étant un compartiment d'eau immobile simulant le déplacement diffusif des ions nitrate. L'écoulement de crue, dont la proportion est évaluée à 10% de l'écoulement total n'est pas pris en compte dans le flux annuel. Pour chaque bassin versant, les paramètres d'ajustement du modèle sont au nombre de six : la contribution de chacun des réservoirs, la

proportion d'eau non prise en compte dans la formation du débit (circulations profondes), la proportion des deux réservoirs, les volumes et concentrations initiales des deux réservoirs d'eau immobile. Le modèle permet de reproduire les différentes dynamiques de débits et les différents types de cycles de concentrations observés parmi les quatre bassins versants étudiés. Les résultats de l'approche globale de modélisation suggèrent que la nappe d'altérite joue un rôle important dans le contrôle des variations de concentration dans les eaux superficielles. Le type et l'amplitude du cycle saisonnier de teneurs en nitrate résultent principalement de l'évolution à long-terme des pratiques agricoles. Ainsi, les cycles saisonniers pourraient dépendre d'une étroite interaction entre milieu et historique des pratiques agricoles, qu'il faut approfondir de manière expérimentale.

Effect on nitrate concentration in stream water of agricultural practices in small catchments in Brittany :

II. Temporal variations and mixing processes

L. Ruiz, S. Abiven, C. Martin, P. Durand, V. Beaujouan and J. Molénat

Institut National de la Recherche Agronomique, Unité Sol, Agronomie et Spatialisation, 4 rue de Stang Vihan, 29000 Quimper, France

Email for corresponding author: ruiz@rennes.inra.fr

Abstract

In catchments with impervious bedrock, the nitrate concentrations in streamwater often show marked seasonal and small inter-annual variations. The inter-annual trends are usually attributed to changes in nitrogen inputs, due to changes in land use or in nitrogen deposition whereas seasonal patterns are explained in terms of availability of soil nitrate for leaching and of seasonality of nitrogen biotransformations. The companion paper showed that inter-annual variations of nitrogen in streamwater are not directly related to the variations of land use. The aim of this study is to describe nitrate concentration variations in a set of very small adjacent catchments, and to discuss the origin of the inter-annual and seasonal trends. Data from four catchments at the Kerbernez site (South Western Brittany, France) were used in this study. Nitrate concentrations in streamwater were monitored for eight years (1992 to 1999) at the outlet of the catchments. They exhibit contrasting inter-annual and seasonal patterns. An extensive survey of agricultural practices during this period allowed assessment of the amount of nitrogen available for leaching. The discharges measured since 1997 show similar specific fluxes but very different seasonal dynamics between the catchments. A simple, lumped linear store model is proposed as an initial explanation of the differences in discharge and nitrate concentration patterns between the catchments. The base flow at the outlet of each catchment is considered as a mixture of water from two linear reservoirs with different time constants. Each reservoir comprises two water stores, one mobile contributing to discharge, the other, immobile, where nitrate moves only by diffusion. The storm flow, which accounts for less than 10 % of the annual flux, is not considered here. Six parameters were adjusted for each catchment to fit the observed data: the proportion of deep losses of water, the proportion of the two reservoirs and the size and initial concentration of the two immobile stores. The model simulates the discharge and nitrate concentration dynamics well. It suggests that the groundwater store plays a very important role in the control of nitrate concentration in streamwater, and that the pattern of the seasonal variation of nitrate concentration may result from the long term evolution of nitrogen losses by leaching.

Keywords: nitrate, diffuse pollution, groundwater, seasonal variations, agricultural catchment, simulation model

Introduction

Recently, hydrological and biogeochemical monitoring of catchments has become a common approach to studying water resource issues. This is particularly the case for nitrogen, N, the concentrations of which in streamwater usually show small year-to-year variations and marked seasonal variations: they increase in winter, when the vegetation uptake is minimal and the drainage is high. While the annual concentrations are often related to the atmospheric deposition or the agricultural input over the year, seasonal variations are attributed to the availability of soil nitrate for leaching (Neill, 1989; Johnes and Burt, 1993;

Reynolds and Edwards, 1995). This depends on the cropping system and on the internal soil nitrogen cycle which buffers strongly the inorganic nitrogen concentration in the soil solution (Burt *et al.*, 1988; Mariotti, 1997; Worrall and Burt, 2001).

This interpretation assumes that the mean residence time of nitrogen in shallow groundwater systems is much less than one year (Burt and Arkell, 1987). However, this may not always be true. Ruiz *et al.* (2002), show that inter-annual variations of nitrogen in streamwater are not related directly to the changes in land use and suggest that groundwater may constitute an important store for nitrogen. Actually, in

numerous catchments, the nitrate concentrations are much higher and much more variable in the water leaving the soil than in the river. Molenat *et al.* (2001) have shown that the nitrate concentration in the shallow aquifer, which supplies water to the stream in the Kervidy catchment in Brittany (France), is almost constant throughout the year. The frequency and spectral analysis of the input/output signal in different catchments show that the mean residence times may vary from one month to one year (Molenat *et al.*, 2000); a similar analysis applied to the Plynlimon catchments in Wales shows that the travel time of chloride and sodium is very variable and may be very long, resulting in a very damped response of the streamwater chemistry to highly variable rainfall inputs (Kirchner *et al.*, 2000, Neal and Kirchner, 2000).

In the hypothesis that nitrogen in streamwater is transport-rather than supply-limited, different processes can account for the seasonal variations observed. For some authors, the seasonal variations in nitrogen in streamwater are controlled principally by particular parts of the system, such as riparian wetlands (Hill, 1996), the hyporheic zone (Grimaldi and Chaplot, 2000), or deep groundwater (Mariotti, 1986; Pauwels, 1994). Sometimes, seasonal variations are interpreted as a consequence of the major water pathways being shallower in winter than in summer. The EMMA method (Christophersen *et al.*, 1990), for example, assumes that variations of streamwater chemistry result from the mixing, in variable proportions, of different type of waters ("endmembers"). The "flushing hypothesis" (Creed *et al.*, 1996; Boyer *et al.*, 1996; Creed and Band, 1998) is slightly different: most of the nitrate is assumed to be stored in the unsaturated zone of the catchment, and is flushed out during wet conditions when the water table rises to reach this store.

Although the basic mechanisms of the transfer of solutes, and especially of the most reactive ones, through catchments are known, the way they combine in time and space remains uncertain. Based on detailed observations of the discharge and nitrate variations in small adjacent rural catchments on granite bedrock, the present paper illustrates the variability of the seasonal patterns and proposes a simple exploratory model to analyse them.

Material and methods

The Kerbernez catchment network, comprising six first-order basins and one second order basin, have been described in the companion paper (Ruiz *et al.*, 2002). The present paper considers the results obtained on four catchments only: Coat Timon (0.57 km²), Le Puits (0.37 km²), Kerbernez (0.12 km²) and Kerrien (0.095 km²). The two last named are subcatchments of Le Puits, and their

outlets are 13 m above sea level. The altitude of outlets of Coat Timon and Le Puits is 8 m above sea level. The average agricultural excess nitrogen was estimated, using the mass balance equation for each parcel, at 90 kg ha⁻¹ yr⁻¹ (Ruiz *et al.*, 2002).

Daily water drainage and daily nitrogen leaching were calculated for each catchment over the period using the model of Burns (1974), assuming that all the nitrogen in excess is available in the top soil layer at the beginning of the drainage period each year. Drainage water dynamics were consistent with results obtained from lysimeters installed at the site (Simon and Le Corre, 1996).

Results

TEMPORAL VARIATIONS IN DISCHARGE

Discharge at the Le Puits outlet shows high seasonal variations and large peaks are observed throughout the year, corresponding to storm events. In such a small catchment, these peaks generally do not last for more than a few hours before discharge returns to base flow. On average, the quick flow associated with storm events represents only 10% of the total annual flux. More than 90% of the nitrate output is exported with base flow as nitrate concentration is generally diluted strongly during these storm events (Cooper and Roberts, 1996). Therefore, to a first approximation, storm events were neglected and base flow only was considered. The pattern of the temporal variations of specific base flow discharge (Fig. 1) is similar for all four catchments: the higher discharge is reached in early winter, and the minimum is observed in late autumn. However, the range of these seasonal variations differs among the four catchments. The

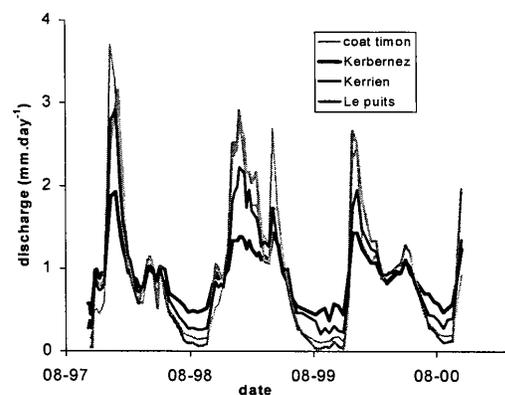


Fig. 1. Specific discharge (mm.day⁻¹) for the Kerbernez, Kerrien, Coat-Timon and Le Puits catchments

Kerrien catchment shows a high specific discharge in winter but it almost dries out in autumn. On the other hand, the Kerbernez catchment maintains a relatively high discharge during periods of low flow, but discharge remains moderate in winter. Le Puits and Coat Timon catchments behave intermediately.

TEMPORAL VARIATIONS OF NITRATE

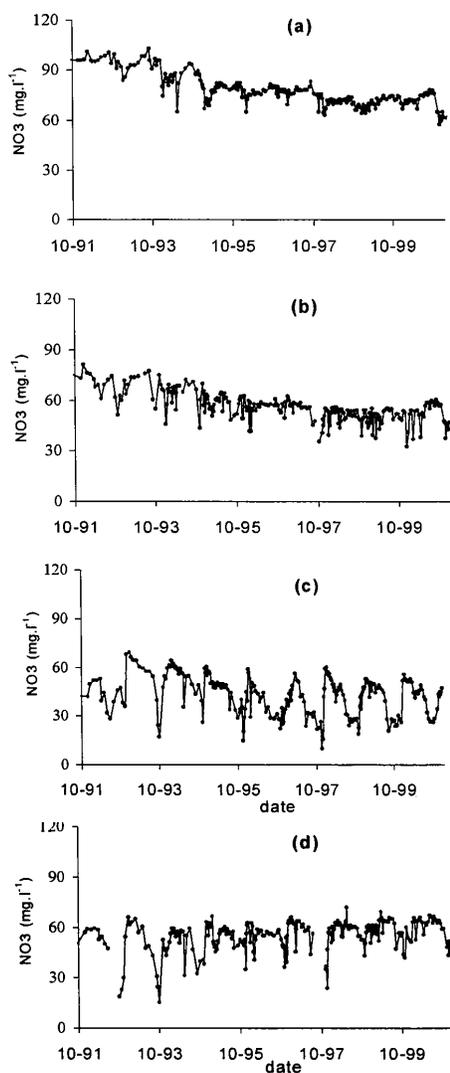


Fig. 2. Measured nitrate concentrations ($\text{mg NO}_3 \text{ l}^{-1}$) for the Kerbernez (a), Le Puits (b), Coat-Timon (c) and Kerrien (d) catchments

CONCENTRATIONS

Nitrate concentrations of base flow at the catchment outlets during the last decade show inter-annual trends and seasonal variations (Fig. 2). The inter-annual trends are not very marked. Concentrations have decreased slowly on the Kerbernez and Le Puits catchments since 1993, but they have been relatively steady on the two other catchments throughout the study period. The contrast between this relative stability and the important annual variations of the calculated concentration of drainage water is discussed by Ruiz *et al.* (2002).

The range of seasonal variations can be very important, in particular in Coat Timon and Kerrien catchments. Two different patterns are observed. For the Kerrien, Coat Timon and Le Puits catchments, the nitrate concentration peaks in winter, then decreases to a minimum in autumn. This pattern is commonly described in the literature in various environments (Burt *et al.*, 1988; Evans *et al.*, 1996). However, for the Kerbernez catchment, although the amplitude of the variation is very weak, the lowest concentrations occur in the winter months; thereafter, they increase gently to a maximum in autumn. This pattern has seldom been reported (Kemp and Dodds, 2001). Betton *et al.* (1991), analysing data from a routine water quality survey in 743 British sites, observed that 80% of the sites exhibited a seasonal variation with the maximum occurring in winter months, while for a few percent the maximum occurred in summer or autumn. Some authors have tried to relate the hydrological and hydrochemical behaviour of catchments to their morphology and geology (Watremez and Talbo, 1999). The results presented here show that adjacent catchments, very similar as regard to climate, size, bedrock and soils, can exhibit marked differences in their hydrology and in the seasonal variations of nitrate concentrations in streamwater.

Modelling temporal variations of nitrate concentration

RATIONALE AND MODEL DESCRIPTION

Among the numerous hypotheses that can be generated to explain the differences of hydrology and hydrochemistry of these catchments, the simplest ones should be tested first. A simple hypothesis to explain the seasonal nitrate variations is to consider the streamwater as a mixture, in varying proportions, of two types of water with different concentrations. To make this hypothesis compatible with the differences in the hydrological responsiveness of the catchments, one has to assume that the two types of water

correspond to two hydrological stores with different sizes and/or different discharge laws.

A simple, lumped linear two-stores model was built to test this hypothesis. Each catchment is modelled as the juxtaposition of two independent stores, A and B. Each store receives the same amount of water (ϕW , mm) and nitrogen (ϕN , $g \cdot m^{-2}$) from recharge (calculated daily with Burns' (1974) model). They comprise two water reservoirs; one immobile, of constant volume V' (mm), could be assimilated into microporal water, the other represents mobile water, whose volume V (mm) increases with drainage input and decreases following a linear law. For each day (i), the water balance for the A store is :

$$V_{A(i)} = V_{A(i-1)} + \phi W_{(i)} - Q_{A(i-1)} \quad (1)$$

$$Q_{A(i)} = \alpha_A V_{A(i)} \quad (2)$$

where α_A is a constant drainage coefficient (day^{-1}) and $Q_{A(i)}$ is the specific water flow out of the compartment A on day i (mm). Since nitrogen is assumed to equilibrate within a day between the two reservoirs, the nitrogen concentration C_A ($g \cdot l^{-1}$) of the store, and therefore of the water flow is :

$$C_{A(i)} = (M_{A(i-1)} + \phi N_{(i)} - (Q_{A(i-1)} \cdot C_{A(i-1)})) / (V_{A(i)} + V'_A) \quad (3)$$

where M_A is the total amount of nitrogen ($g \cdot m^{-2}$) in the store.

In summary, the two stores of a catchment are defined by the volume of immobile water V'_A and V'_B and by the value of the draining coefficient, one having a 'quick' discharge coefficient (α_A) and the other a 'slow' draining coefficient ($\alpha_B < \alpha_A$). The 'quick' and 'slow' terms must not be misunderstood: the model aims to simulate the base flow variations only; the 'fast' store does not model the quick flow occurring during storm events.

In addition, each catchment is characterised by two constants: P (%), controlling the relative contribution of each store to the base flow, and L (%), representing the percentage of deep losses. The daily base flow $Q_{(i)}$ and the nitrogen concentration $C_{(i)}$ at the outlet of each catchment is considered as a mixture of water flowing from both stores :

$$Q_{(i)} = (P/100 \cdot Q_{A(i)} + (1-P)/100 \cdot Q_{B(i)}) \cdot (100-L)/100 \quad (4)$$

$$C_{(i)} = ((Q_{A(i)} \cdot C_{A(i)}) + (Q_{B(i)} \cdot C_{B(i)})) / (Q_{A(i)} + Q_{B(i)}) \quad (5)$$

The whole model comprises six calibrated parameters (V'_A ; V'_B ; α_A ; α_B ; P ; L), and four initialised variables (C_A ; C_B ; V_A ; V_B).

MODEL CALIBRATION

Simulations were run from 1st August 1993 to 31st December 2000, and parameters were calibrated on the last three years for discharge data and on the whole period for nitrate data. Table 1 presents the optimised values of the parameters for the different catchments. Significant deep losses had to be assumed to account for the observed water budgets. This is consistent with the fractured nature of the granite bedrock. The fitted proportion of deep losses (L) were 40% for the Kerbernez and Kerrien, 35% for Le Puits and 30% for Coat Timon catchments. The greatest losses occur from the catchments with the highest outlet altitude. To reduce the calibration degrees of freedom, the same values of α_A and α_B were adapted for all of the catchments, respectively $3 \cdot 10^{-2}$ and $15 \cdot 10^{-5} \text{ day}^{-1}$. The main fitting parameter for the hydrological aspect of the model is the proportion (P) of the "quick" store in the catchment. The optimised values obtained for P are 45% for Kerbernez, 70% for Le Puits, 85% for Coat Timon and 90% for Kerrien catchments.

Discharge simulations for the four catchments are presented in Fig. 3. The model accounts satisfactorily for the broad range of seasonal variations in discharge for the different catchments. However, it anticipates the increase in discharge at the end of autumn. This may be due to the transit time through the vadose zone above the water table, which is not considered in the model.

The simulation of nitrate concentration in streams is presented in Fig. 4. Inter-annual variations are simulated by the model correctly. The model accounts for the decrease of nitrate concentrations in the Kerbernez and Le Puits catchments, and for the continuous increase of the nitrate concentration in the Kerrien catchment throughout the study period.

The dynamics of the seasonal variations of nitrate concentrations are also captured by the model which simulated the two opposite patterns observed (maximum nitrate in winter or in autumn), as well as some of the particular shapes observed in successive years. However, some important discrepancies remained, probably because of the excessive simplicity of the hydrological part of the model. For example, simulated nitrate concentrations in the Kerrien and Coat Timon catchments rise earlier in autumn than is observed in practice and this difference is probably linked to the over estimation of simulated discharge during that period. Other discrepancies question the validity of the model to some extent, particularly for the Le Puits catchment, for which the seasonal variations are poorly reproduced: this is not a first order catchment, and the hypothesis of two water stores may not be relevant in this case.

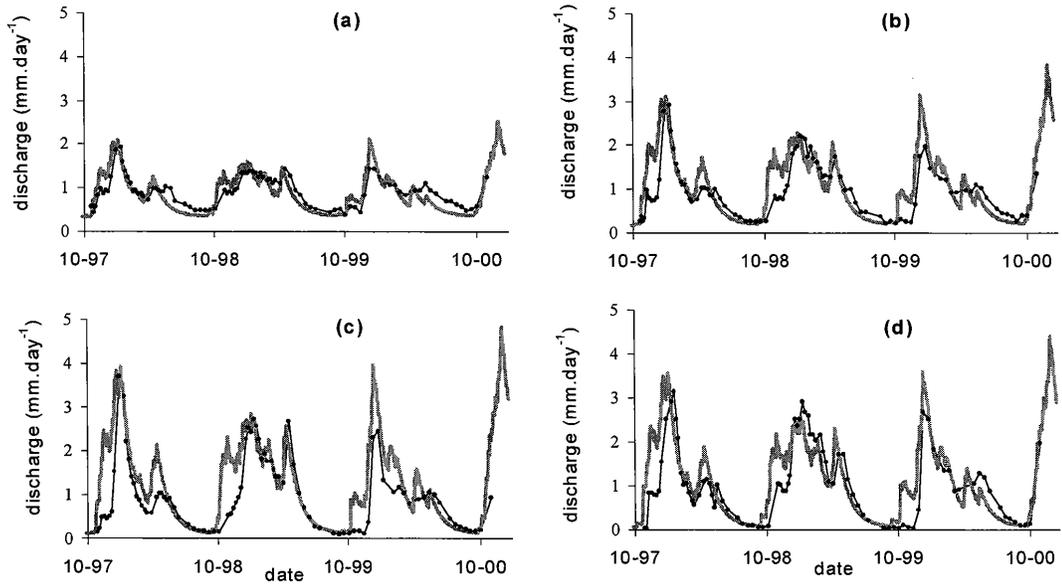


Fig. 3. Simulated (grey line) and observed (black points) discharges ($\text{mm}\cdot\text{day}^{-1}$) for the Kerbernez (a), Le Puits (b), Coat Timon (c) and Kerrien (d) catchments

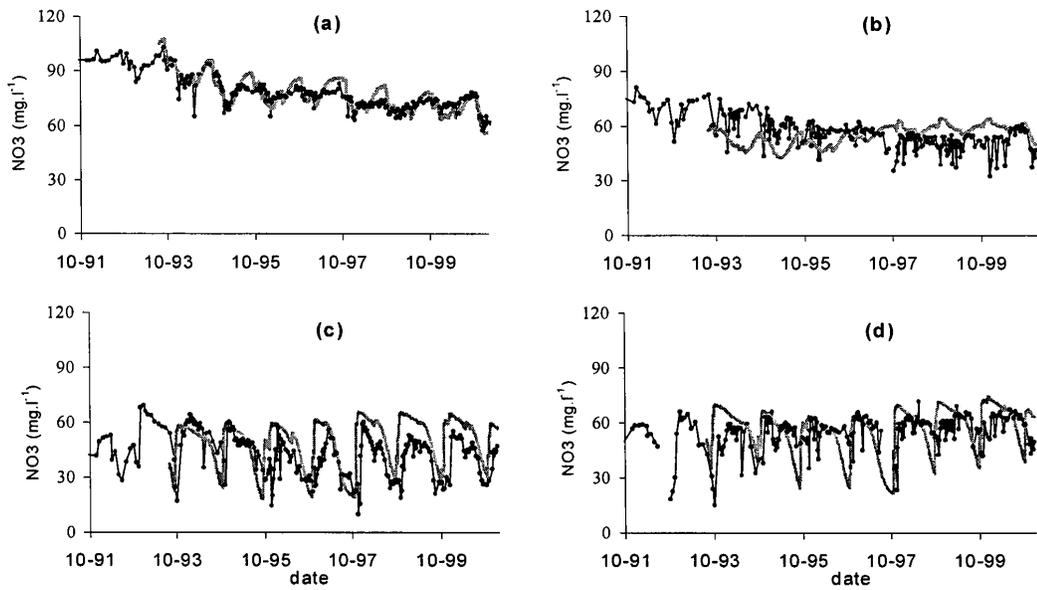


Fig. 4. Simulated (grey line) and observed (black points) concentrations ($\text{mgNO}_3\cdot\text{L}^{-1}$) for the Kerbernez (a), Le Puits (b), Coat Timon (c) and Kerrien (d) catchments

Table 1. optimised values of the parameters and initialised variables for the different catchments

	<i>Kerbernez</i>	<i>Le Puits</i>	<i>Coat Timon</i>	<i>Kerrien</i>
PARAMETERS				
P (%)	45	70	85	90
L (%)	40	35	30	40
V_A^3 (mm)	5000	3000	6000	5000
V_B^3 (mm)	2000	4000	6000	5000
α_A (day ⁻¹)	3.10^{-2}	3.10^{-2}	3.10^{-2}	3.10^{-2}
α_B (day ⁻¹)	15.10^{-5}	15.10^{-5}	15.10^{-5}	15.10^{-5}
INITIALISATION OF VARIABLES				
$C_{A(t=0)}$ (mgNO ₃ l ⁻¹)	90	50	55	65
$C_{B(t=0)}$ (mgNO ₃ l ⁻¹)	110	65	5	10
$V_{A(t=0)}$ (mm)	10	10	10	10
$V_{B(t=0)}$ (mm)	5100	4500	6000	6000

Discussion and conclusion

Numerous models are based on the assumption that stream flow is produced mainly by two water stores, one flowing rapidly and generating storm flow, the other with a slower draining coefficient generating base flow (Whitehead *et al.*, 1998; Wade *et al.*, 2002). The model presented here is different: it shows that base flow dynamics in contrasting catchments can be simulated easily by a two linear store model. This simple concept allows a very accurate simulation of the different patterns of seasonal variations of nitrate concentration in streamwater observed across the different catchments.

In its present state, the model has mainly a heuristic interest: it suggests a hierarchy of the processes controlling nitrate losses to the stream that is slightly different from that commonly assumed. It stresses the importance of the buffering capacity of the catchments (through the high fitted values of the immobile water volumes; Table 1) and of the mixing of waters with very different residence times. In that respect, the model agrees well with recent findings using completely different approaches (Kirchner *et al.*, 2000, Molenat *et al.*, 2002). This buffering capacity has been included in recent catchment nitrogen models, such as INCA and TNT, as a large store of immobile or slow moving soilwater and/or groundwater (Beaujouan *et al.*, 2001; Wade *et al.*, 2002). The operational implication of this result is that the changes in agricultural nitrogen inputs resulting from remediation policies may take several years to affect, noticeably, the nitrogen concentration in streams. However, it is necessary to consider this result with care because the average time response of the system resulting from this calibration is of the same order of magnitude as the length of the monitoring record.

The model so far has strong limitations: the nitrogen input to the topsoil is not calculated dynamically, but applied in one day; the two stores are supposed to have the same recharge; all the parameters are calibrated and cannot be adequately constrained.

The challenge is now to determine the degree of physical meaning of such a model. The two stores could correspond to two different aquifers, e.g., fractured granite and sandy weathering material. If so, are they juxtaposed laterally, superimposed vertically, or imbricated randomly? Are they really well defined and independent, or is there a continuous gradient of transmissivity and concentrations? This is the second heuristic interest of the model — to stimulate and guide further field investigations.

In spite of these uncertainties, this approach is of potential value for a rapid diagnosis of the long-term evolution of the nitrate concentrations in catchments. If it is true that the seasonal variations result from the mixing of two stores with different time constants, the range and timing of these variations reflect the state of the system: the larger is the range of variations, the more different are the concentrations of the stores, which suggests a quick evolution of the input of nitrogen in the system; if the concentration peaks in winter, when the contribution of the rapid store is highest, this store must have the highest concentration, which suggests that the input increases. This could explain why this type of pattern is more commonly found, especially in intensively farmed areas (Betton *et al.*, 1991). Starting from this point, if the inputs are reduced, one should first observe a decrease in the range of the seasonal variations, and then an inversion of the type of variations, with peaks in autumn when the slow store would become more concentrated due to a slower response to the input changes.

Although the recently developed nitrogen models try to take the heterogeneity and the buffering capacity of the catchments into account (Beaujouan *et al.*, 2001; Wade *et al.*, 2002), this study illustrates the interest of a continuous research and monitoring effort on long term catchment dynamics.

Acknowledgements

This work was supported by the European Commission (INCA project EVK1-1999-00011). The authors would like to thank Y. Quéré, M. Leroy and M. Faucheux for field and laboratory work, the 'Lycée horticole de Kerbernez' and all its staff for facilitating the access to the site and the farmers, who were always cooperative and keen to provide information and allow the access to the fields.

References

- Beaujouan, V., Durand, P. and Ruiz, L., 2001. Modelling the effect of the spatial distribution of agricultural practices on nitrogen fluxes in rural catchments. *Ecol. Modelling*, **137**, 91–103.
- Betton, C., Webb, B.W. and Walling, D.E., 1991. Recent trends in NO₃-N concentration and loads in British rivers. In *Sediment and stream water quality in a changing environment: trends and explanation*. Proceedings of the Vienna Symposium, August 1991. IAHS Publ. n° **203**, 169–180.
- Boyer, E.W., Hornberger, G.M., Bencala, K.E. and McKnight, D., 1996. Overview of a simple model describing variation of dissolved organic carbon in an upland catchment. *Ecol. Model.*, **86**, 183–188.
- Burns, I.G., 1974. A model for predicting the redistribution of salts applied to fallow soils after excess rainfall or evaporation. *J. Soil Sci.*, **25**, 165–178.
- Burt, T.P. and Arkell, B.P., 1987. Temporal and spatial patterns of nitrate losses from an agricultural catchment. *Soil Use Manage.*, **3**, 138–142.
- Burt, T.P., Arkell, B.P., Trudgill, S.T. and Walling, D.E., 1988. Stream nitrate levels in a small watershed in south west England over period of 15 years (1970-1985). *Hydrol. Process.*, **2**, 267–284.
- Christophersen, N., Neal, C., Hooper, R.P., Vogt, R.D. and Andersen, S., 1990. Modeling streamwater chemistry as a mixture of soilwater end-members. A step towards second generation acidification model. *J. Hydrol.*, **116**, 307–320.
- Cooper, D.M. and Roberts, G., 1996. Nitrate leaching from a small catchment in central England. *Soil Use Manage.*, **12**, 181–189.
- Creed, I.F. and Band, L.E., 1998. Exploring functional similarity in the export of nitrate-N from forested catchments: A mechanistic modeling approach. *Water Resour. Res.*, **34**, 3079–3093.
- Creed, I.F., Band, L.E., Foster, N.W., Morrison, I.K., Nicolson, J.A., Semkin, R.S. and Jeffries, D.S., 1996. Regulation of nitrate-N release from temperate forests: a test of the N flushing hypothesis. *Water Resour. Res.*, **32**, 3337–3354.
- Evans, C.D., Davies, T.D., Wighting, Jr., Tranter, M. and Kretser, W.A., 1996. Use of factor analysis to investigate processes controlling the chemical composition of four streams in the Adirondack Mountains, New York. *J. Hydrol.*, **185**, 297–316.
- Grimaldi, C. and Chaplot, V., 2000. Nitrate depletion during within catchment: effects of exchange processes between streamwater, the hyperheic and riparian zone. *Water Air Soil Pollut.*, **124**, 95–112.
- Hill, A.R., 1996. Nitrate removal in stream riparian zones. *J. Environ. Qual.*, **25**, 743–755.
- Johnes, P.J. and Burt, T.P., 1993. Nitrate in surface waters. In: *Nitrate, Processes, Patterns and Management*, T.P. Burt, A.L. Heathwaite and S.T. Trudgill (Eds.), Wiley, Chichester, UK, 269–317.
- Kemp, M.J. and Dodds, W.K., 2001. Spatial and temporal patterns of nitrogen concentrations in pristine and agriculturally-influenced prairie streams. *Biogeochem.*, **53**, 125–141.
- Kirchner, J.W., Feng, X. and Neal, C., 2000. Fractal stream chemistry and its implications for contaminant transport in catchments. *Nature*, **403**, 524–527.
- Mariotti, A., 1986. La dénitrification in situ dans les eaux souterraines, principes et méthodes de son identification: une revue. *J. Hydrol.*, **88**, 1–23.
- Mariotti, A., 1997. Quelques réflexions sur le cycle biogéochimique de l'azote dans les agrosystèmes. In: *Maîtrise de l'azote dans les agrosystèmes*, G. Lemaire and B. Nicolardot (Eds.), INRA, France, 9–22.
- Molénat, J., Davy, P., Gascuel-Oudou, C. and Durand, P., 2000. Spectral and cross-spectral analysis of three hydrological systems. *Phys. Chem. Earth (B)*, **25**, 391–397.
- Molénat, J., Durand, P., Gascuel-Oudou, C., Davy, P. and Gruau, G., 2002. Mechanisms of nitrate transfer from soils to stream in an agricultural watershed of French Brittany. *Water Air Soil Pollut.*, **133**, 161–183.
- Neal, C. and Kirchner, J.W., 2000. Sodium and chloride levels in rainfall, mist, streamwater and groundwater at the Plynlimon catchments, mid-Wales: inferences on hydrological and chemical controls. *Hydrol. Earth Syst. Sci.*, **4**, 295–310.
- Neill, M., 1989. Nitrate concentrations in river waters in the south-east of Ireland and their relationship with agricultural practice. *Water Res.*, **23**, 1339–1355.
- Pauwels, H., 1994. Natural denitrification in groundwater in the presence of pyrite: preliminary results obtained at Naizin (Brittany, France). *Miner. Mag.*, **58A**, 696–697.
- Reynolds, B. and Edwards, A., 1995. Factors influencing dissolved nitrogen concentrations and loadings in upland streams of the UK. *Agr. Water Manage.*, **27**, 181–202.
- Ruiz, L., Abiven, S., Durand, P., Martin, C., Vertès, F. and Beaujouan, V., 2002. How nitrate concentration in stream water is affected by agricultural practices in small agricultural catchments: I. Annual nitrogen budgets for six small catchments in western Brittany (France). *Hydrol. Earth Syst. Sci., this issue*.
- Simon, J.C. and Le Corre, L., 1996. Recueil de données – Site de Quimper Kerfily. In: *Trente ans de lysimétrie en France, 1960-1990*. INRA (Ed.), 205–228.
- Wade, A. J., Durand, P., Beaujouan, V., Wessels, W., Raat, K., Whitehead, P. G., Butterfield, D., Rankinen, K. and Lepisto, A., 2002. A nitrogen model of European catchments: INCA. ew model structure and equations. *Hydrol. Earth Syst. Sci.*, **6**, 559–582.
- Watremez, P. and Talbo, H., 1999. Typologie des bassins versants bretons. In: *Pollutions diffuses : du bassin versant au littoral - Actes de colloques*. 23. 24 septembre 1999 Saint-Brieuc. Ploufragan, IFREMER (Ed.), 210–219.
- Whitehead, P. G., Wilson, E. J. and Butterfield, D., 1998. A semi-distributed Nitrogen Model for Multiple Source Assessments in Catchments (INCA): Part 1 - Model Structure and Process Equations. *Sci. Total. Environ.*, **210/211**, 547–558.
- Worrall, F. and Burt, T.P., 2001. Inter-annual controls on nitrate export from an agricultural catchment — how much land-use change is safe? *J. Hydrol.*, **243**, 228–241.

4.2.2 Validation du modèle global pour les années A et B

Les résultats du modèle global ont montré que la dynamique des débits de 1997 à 1999 et des teneurs en nitrate dans les eaux superficielles de 1992 à 1999 pouvait être correctement reproduite en considérant un certain jeu de paramètres (Tab. 1 de l'article). Le même jeu de paramètres a été utilisé pour simuler les débits et teneurs en nitrate des années hydrologiques A et B, marquées par des conditions climatiques extrêmes (Fig. 4.1 et 4.2).

L'année A, exceptionnellement pluvieuse, est la seule année pour laquelle le modèle simule correctement la reprise des écoulements. Comme pour les années précédentes, le modèle anticipe la reprise des écoulements de l'année B. L'anticipation de la reprise des écoulements par le modèle peut être due à une sous-estimation du déficit initial du sol. Le plus faible déficit initial en eau du sol de l'année A par rapport à l'année B explique la meilleure simulation de la reprise des écoulements.

Les pics hivernaux de débits de l'année A ne sont pas correctement reproduits par le modèle, l'écart étant plus important pour le bassin versant de Kerrien que pour le bassin versant de Kerbernez (Fig. 4.1). Cet écart peut être expliqué par la non prise en compte du ruissellement de surface, dont la contribution est importante pendant les années hydrologiques pluvieuses comme l'année A. Durant l'année A, une augmentation de la contribution du compartiment rapide aurait amélioré la simulation des pics de débits hivernaux.

Les variations de teneurs en nitrate dans les eaux superficielles des bassins versants de Kerbernez et Kerrien (Fig. 4.2) sont correctement reproduites, sauf pour le bassin versant de Kerrien, lors de l'année A. Nous avons vu dans le chapitre précédent que le cycle de concentration en nitrate dans la rivière du bassin de Kerrien a été perturbé par les fortes précipitations de l'année A, allant même jusqu'à provoquer, par phénomène de dilution, une inversion du cycle de concentration. La non prise en compte du ruissellement de surface permet là encore d'expliquer les différences entre les simulations et les observations.

4.2.3 Application du modèle à l'ion chlorure

Le jeu de paramètres a été utilisé pour simuler la dynamique des teneurs en chlorure dans les deux bassins versants. L'application du modèle global a nécessité l'estimation des apports de chlorure dans la pluie et par l'agriculture. Pour l'année A, les apports de KCl sont évalués à 400 kg.Ha^{-1} , soit $191 \text{ kg Cl}^{-}.\text{Ha}^{-1}$, pour les deux bassins versants. Aucun apport de KCl n'a été effectué durant l'année B. La moyenne pondérée des teneurs en chlorure dans l'eau de pluie est $11,3 \pm 5,7 \text{ mg.L}^{-1}$. Considérant que l'ion chlorure est conservatif, qu'il ne subit

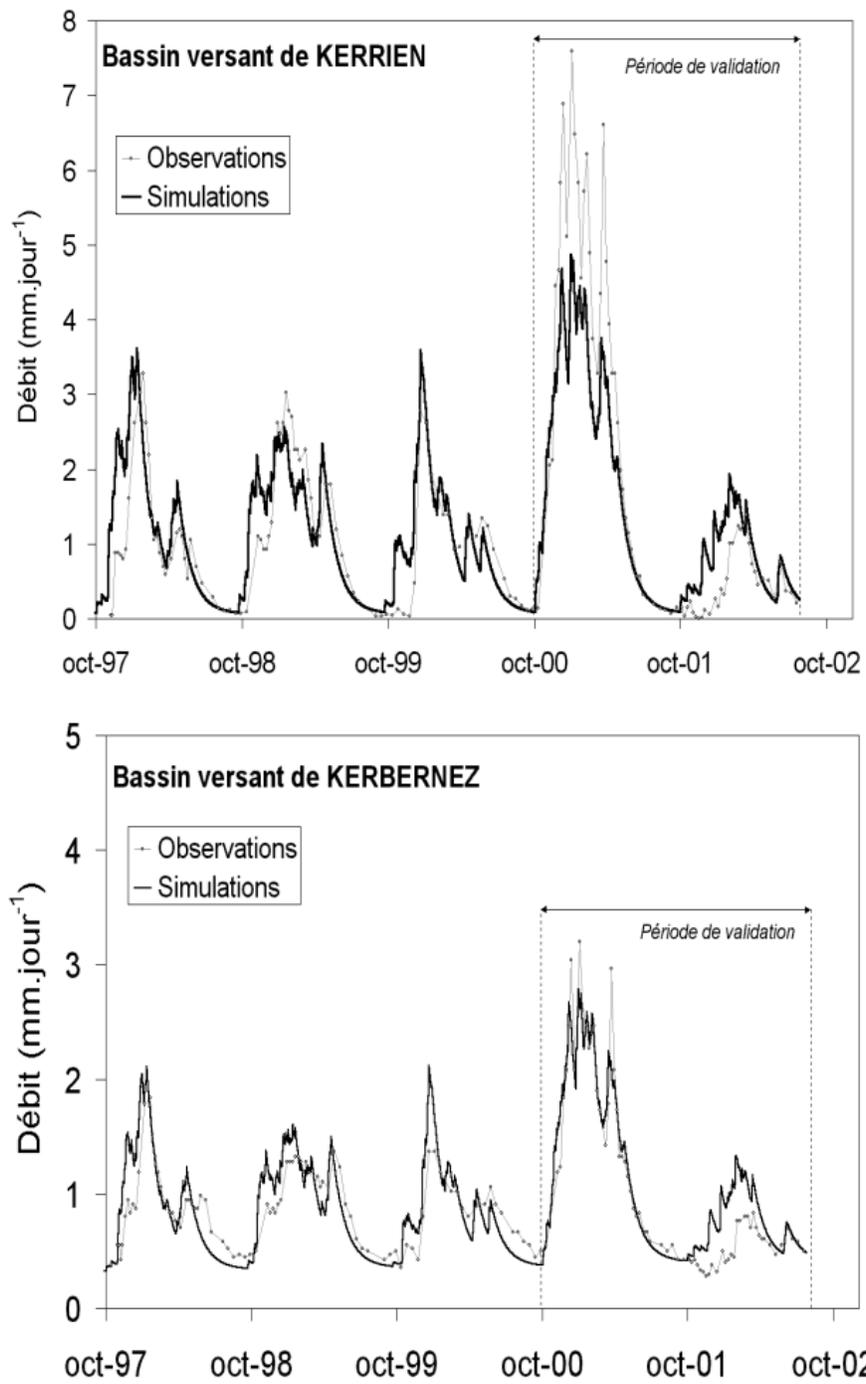


FIG. 4.1 – Validation du modèle global par simulation des débits spécifiques des années A et B pour les bassins versants de Kerbernez et Kerrien

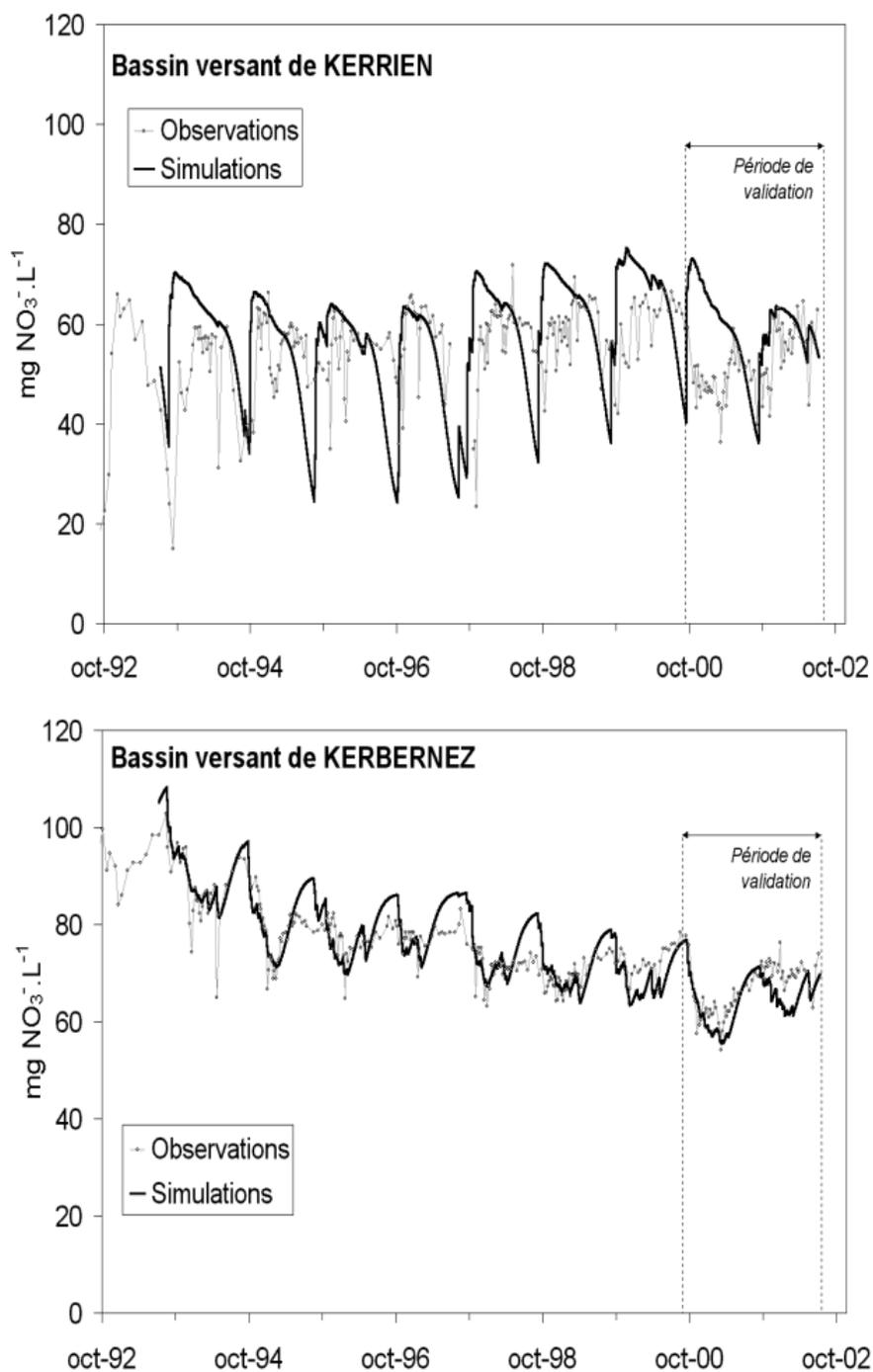


FIG. 4.2 – Validation du modèle global par simulation des teneurs en nitrate des années A et B pour les bassins versants de Kerbernez et Kerrien

Bassin versant	Compartiment "rapide"	Compartiment "lent"
Kerbernez	40	48
Kerrien	38	45

TAB. 4.1 – Concentrations initiales en chlorure ($mg Cl^- . L^{-1}$) des compartiments "rapides" et "lents" ajustées pour le calage des simulations aux observations pour les bassins versants de Kerbernez et Kerrien

pas de biotransformations et que les exportations par les cultures sont nulles ces deux années (pas de fauche des prairies), aucune exportation de chlorure n'est quantifiée. Le modèle de Burns (1974) a été appliqué à l'élément chlorure. Seules les teneurs initiales des compartiments ont été ajustées pour obtenir le meilleur calage entre observations et simulations (Tab. 4.1, Fig. 4.3). Les résultats montrent que les teneurs en chlorure peuvent être reproduites par le modèle global, considérant des concentrations plus fortes dans le compartiment lent pour les deux bassins versants. Le faible écart entre les concentrations initiales des compartiments lents et rapides permet de prendre en compte la faible variabilité des teneurs en chlorure dans les rivières des deux bassins versants. La simulation des teneurs en chlorure dans les rivières des deux bassins versants permet de tester les paramètres utilisés pour la simulation de la dynamique des teneurs en nitrate. Néanmoins, le test de validation est fragilisé par le fait que les simulations ne sont réalisées que sur une courte période, et que l'estimation de la concentration de la recharge ne prend pas en compte le stock initial de chlorure dans le sol.

4.2.4 Comparaison terrain / modèle

Nous allons dans ce paragraphe tenter de répondre à l'une des questions soulevées par Ruiz et al. (2002b), qui s'interrogent sur le degré de signification physique du jeu de paramètres utilisé. A quoi correspondent les deux compartiments ? Constituent-ils deux réservoirs distincts ou bien ne sont-ils différenciés que par un gradient de transmissivité et de concentration ? La confrontation des observations de terrain aux paramètres utilisés permet d'apporter des pistes de réflexion sur le degré de signification physique d'un tel modèle. Les figures 4.4 et 4.5 présentent les concentrations moyennes en nitrate et chlorure et écarts types observés pour chacun des domaines identifiés dans les deux bassins versants (cf Chapitre 3, Tab. 3.4 et 3.5), et les concentrations initiales en nitrate et chlorure ajustées pour les compartiments lents et rapides.

Pour le bassin versant de Kerbernez (Fig. 4.4), le compartiment lent se situe à proximité du pôle le plus concentré (domaine de mi-versant, piézomètre B4), le compartiment rapide étant

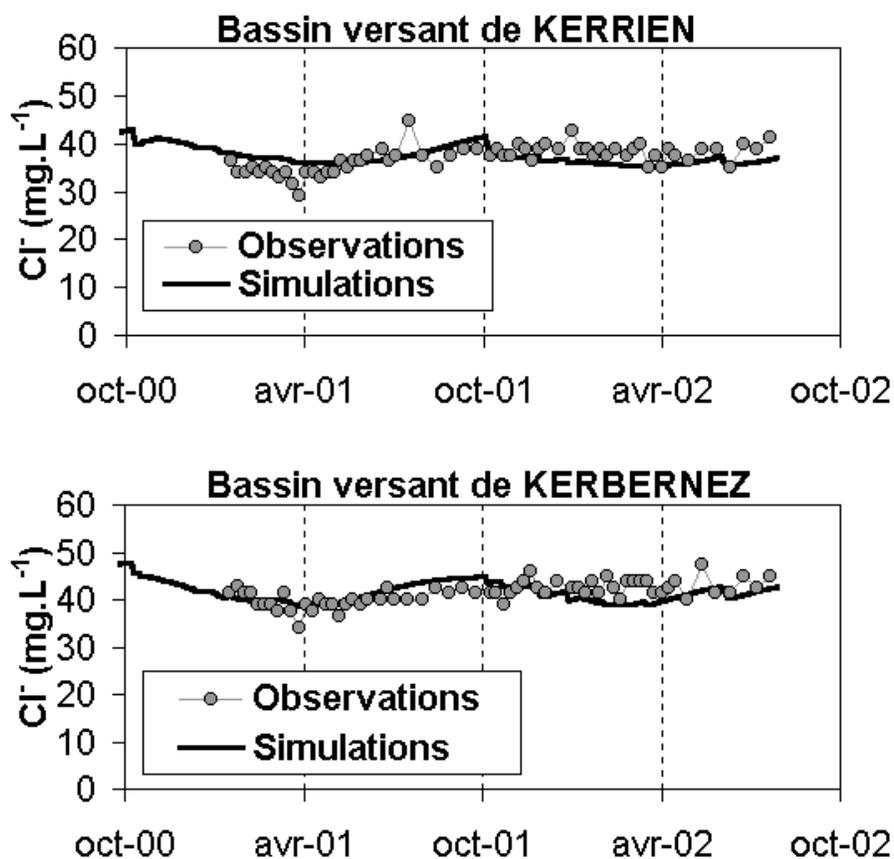


FIG. 4.3 – Teneurs en chlorure simulées par le modèle global et observées dans les rivières des bassins versants de Kerrien et Kerbernez.

proche du pôle nappe d'altérite à l'amont (piézomètres B5A et B5B) ou du pôle aval à 5 m de profondeur. Si le compartiment rapide correspond au pôle aval à 5 m de profondeur, cela signifie que les deux compartiments sont spatialement distincts. En revanche, si le compartiment rapide correspond au pôle nappe d'altérite à l'amont, il en résulterait une imbrication des deux compartiments.

Pour le bassin versant de Kerrien (Fig. 4.5), la comparaison entre simulations et observations montrent que le compartiment rapide pourrait correspondre à la nappe d'altérite à l'amont ou à mi-versant, alors que le compartiment lent se rapprocherait des caractéristiques chimiques du pôle représenté par les eaux dénitrifiées de bas de versant. Si les teneurs en nitrate du pôle lent sont, à l'image des eaux dénitrifiées de fond de versant, proches de zéro, les teneurs en chlorure ajustées dans le calage du modèle global sont nettement supérieures à celles observées dans la zone humide de fond de versant. Cette observation corrobore les supputations effectuées lors de l'étude hydrochimique du bassin versant de Kerrien. Seules

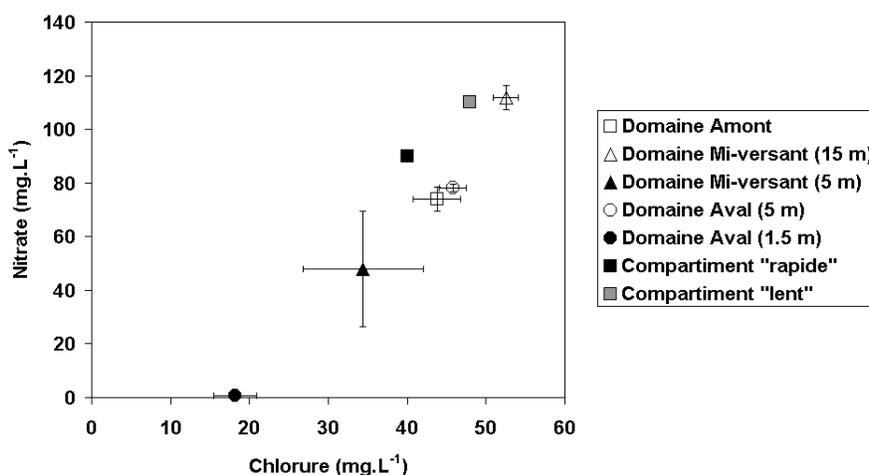


FIG. 4.4 – Comparaison des concentrations moyennes en nitrate et chlorure dans les différents domaines identifiés dans le bassin versant de Kerbernez et des concentrations initiales ajustées par le modèle global

les concentrations en chlorure mesurées dans le puits fermier, situé à mi-versant en tête de rivière, sont supérieures à celles de la rivière et permettent d'expliquer les fortes teneurs en chlorure de la rivière. Cela souligne à nouveau l'importance du domaine de mi-versant dans l'alimentation de la rivière.

4.2.5 Conclusion : avantages et limites de l'approche globale

Nous avons vu dans cette section comment l'application d'une approche de modélisation globale pouvait concourir à la compréhension de la dynamique des teneurs en nitrate dans les rivières de bassins versants sur socle. Ce type d'approche possède de nombreux avantages, le principal étant la rapidité de calcul induite par la simplicité des équations de base du modèle. Si la réalisation de simulations sur une longue période se heurte souvent à des problèmes de temps de calcul et de mémoire informatique, l'approche de modélisation globale développée ici s'affranchit de ces problèmes. Néanmoins, l'approche de modélisation globale présente de nombreuses limites, particulièrement dues au concept de la méthode, faisant intervenir des compartiments pour lesquels les conditions initiales ont un poids fort dans les simulations et faute de données d'observations, s'apparentent plus à des paramètres d'ajustement du modèle.

Une approche complémentaire de modélisation a été développée, permettant de prendre

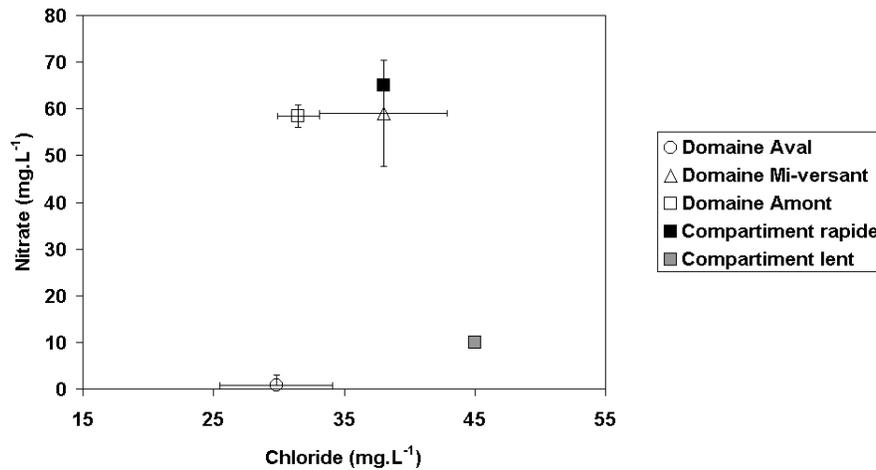


FIG. 4.5 – Comparaison des concentrations moyennes en nitrate et chlorure dans les différents domaines identifiés dans le bassin versant de Kerrien et des concentrations initiales ajustées par le modèle global

en compte la variabilité spatiale des paramètres et des conditions initiales. C'est l'approche que nous avons développée dans la deuxième partie de ce chapitre.

4.3 Approche de modélisation spatialisée

4.3.1 Résumé de l'article

L'objectif de ce travail a consisté à tester l'incidence de différents paramètres sur les écoulements d'eau et de nitrate dans les bassins versants agricoles. Dans un premier temps, l'incidence de la géométrie des réservoirs a été analysée sur les écoulements d'eau. L'analyse de sensibilité de la géométrie des réservoirs s'appuie sur les résultats des mesures géophysiques (profils de résistivité et mesures RMP). Dans un second temps, l'influence de la distribution spatiale de la conductivité hydraulique sur les écoulements d'eau a été analysée. Les différents scénarii envisagés découlent des mesures de paramètres hydrodynamiques réalisées sur les bassins versants selon les différentes méthodes présentées dans le 2nd chapitre. Enfin, dans un troisième temps, nous avons testé l'incidence de la distribution spatiale des teneurs en nitrate et des processus de dénitrification dans les zones humides de bas de versant sur les types de cycles saisonniers obtenus aux exutoires des bassins versants.

Les résultats ont montré que la géométrie des réservoirs constituait un paramètre moins

contraignant que la distribution spatiale des propriétés hydrodynamiques de l'aquifère. En effet, peu de différences sont observées entre les charges piézométriques calculées pour un modèle à géométrie uniforme (épaisseur des altérites de 20 m) et pour un modèle à géométrie contrastée (épaisseur des altérites de 20 m à l'amont, 30 m à l'aval). En revanche, en terme de distribution des conductivités hydrauliques, les charges piézométriques calculées selon les trois scénarii testés montrent de fortes différences. Les résultats ont montré que le meilleur calage entre les simulations et les observations était obtenu pour des conductivités hydrauliques contrastées entre l'amont et l'aval des bassins versants.

L'incidence de la distribution des teneurs en nitrate sur le type de cycle saisonnier de concentrations en nitrate aux exutoires des bassins versants a été testée à partir d'un modèle à géométrie uniforme et pour des conductivités hydrauliques contrastées entre les domaines amont et aval. Les résultats ont montré que la distribution des teneurs en nitrate dans les bassins versants et les processus de dénitrification expliquaient pour partie le type de cycle saisonnier observé dans les rivières des bassins versants.

L'analyse de la réponse de la nappe à des changements de conditions de recharge montre que les temps de mise à l'équilibre de la nappe sont de l'ordre de la dizaine d'années, et restent globalement plus importants pour le bassin de Kerbernez que pour le bassin de Kerrien.

Modelling the effect of physical and chemical characteristics of shallow aquifers on water and nitrate transfer in small agricultural catchments

Martin, C.¹, Molénat, J.¹, Gascuel-Oudou, C.¹, Vouillamoz, J-M.², Robain, H.²
Ruiz, L.¹, Faucheux, M.¹ and Aquilina, L.³

¹ IFR CAREN - Sol - Agronomie - Spatialisation ; UMR INRA - ENSA Rennes ; 65 rue de Saint-Brieuc, CS84215, 35042 Rennes Cedex, FRANCE.

² IRD UR027 GEOVAST - 32, avenue Henri Varagnat 93143 BONDY Cedex, FRANCE.

³ IFR CAREN - Géosciences Rennes ; UMR 6118 CNRS-Univ. Rennes1 ; Campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cedex, FRANCE.

1. INTRODUCTION

Flow paths and velocities in groundwaters control water and solute transfer from the soil surface to the streamwater. In intensive agricultural catchments lying on a low permeable bedrock, shallow groundwater developing in the weathered material constitute an important reservoir of nitrate (Böhlke and Denver, 1995 ; Steinheimer and Scoggin, 1998 ; Ruiz et al., 2002b). The key role of the shallow groundwater has been clearly demonstrated since seasonal variations of the water table partly determine seasonal variations of stream discharge and nitrate concentrations (Schnabel et al., 1993 ; Molénat et al., 2002). Biotransformations such as denitrification can occur in this reservoir (Altman and Parizek, 1995 ; Hill, 1996). Physical characteristics of the shallow groundwater (layer thickness, hydrodynamic properties) influence water fluxes in the catchment. Drilling wells can give local information (Modica et al., 1998 ; Puckett and Cowderry, 2002, Trabada-Crende and Vinten, 1998). Geophysical methods reveal spatial heterogeneity that can modify water and nitrate transfer (Sandberg et al., 2002 ; Garambois et al., 2002), and improve our understanding of what is important to measure. Spatial distribution of nitrate concentrations in catchments is difficult to measure precisely. So, a modelling approach allows to evaluate the effect of parameters on water and nitrate transfer.

Objectives of this paper are two folds : 1) to evaluate the effect of the physical characteristics of the weathered reservoir, in term of geometry and spatial distribution of hydraulic conductivity on water fluxes at the catchment outlet, 2) to estimate the effect of the spatial distribution of nitrate concentration in catchment on nitrate concentrations in the streamwater. The analysis was performed on two small catchments that present different characteristics in term of physical properties and nitrate concentrations distribution, and that are highly instrumented to validate the modelling approach.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. The two catchments

Kerbernez (0.12 km²) and Kerrien (0.095 km²) are one-order adjacent catchments located in South Western Brittany (France) (47°57'N-4°8'W) (Fig. 4.6). They have been previously described by Ruiz et al. (2002a) and Martin et al. (2003). Climate is oceanic, with mean annual precipitation and potential evapotranspiration (calculated for the last decade) of 1185 and 620 mm, respectively. Elevations range from 40 m in upslope parts of the catchments to 13 m near catchments outlets. Land use is mainly agricultural. Most arable fields (43% of cultivated surface) which grow alternatively maize and cereals are farmed intensively, including importation of pig slurry and cattle manure. Most of the grasslands (40% of the cultivated surface) are intensively grazed by dairy cows (Ruiz et al., 2002a). Surface slopes of the Kerbernez catchment are lower in upper parts (4%) than in bottom lands (8%), whereas slopes of the Kerrien catchment are higher in the upper parts (14%) than in the bottom lands (5%), where a large stream riparian zone has developed (Fig. 4.6). The bedrock is made of granite, overlain by weathered granitic material, with mean thickness of about 20 m. Results of electrical imaging survey and MRS measurements indicate that thickness of the weathered granitic material is higher in the downslope parts than in the upper parts of the catchments, and could be assimilated to a deep graben structure (Fig. 4.7) (Legchenko et al., 2003). Soils are mainly sandy loam, with an average depth about one meter. Soils are well drained except in the relatively narrow bottom lands where hydromorphic soils are found. Saturated hydraulic conductivity of the soil is estimated around $5 \cdot 10^{-4} \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ (Lamandé, 2003). Specific yield and total porosity of the soil are estimated around 0.2 and 0.6, respectively (Widiatmaka, 1994) (Tab. 4.2). Hydraulic conductivity of the weathered material, determined by MRS measurements (Legchenko et al., 2003) and slug tests ranges from $2 \cdot 10^{-6}$ to $4 \cdot 10^{-4} \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ (Tab. 4.3). Pumping test indicates a specific storage of $3 \cdot 10^{-4}$ (Vouillamoz, 2003) (Tab. 4.2).

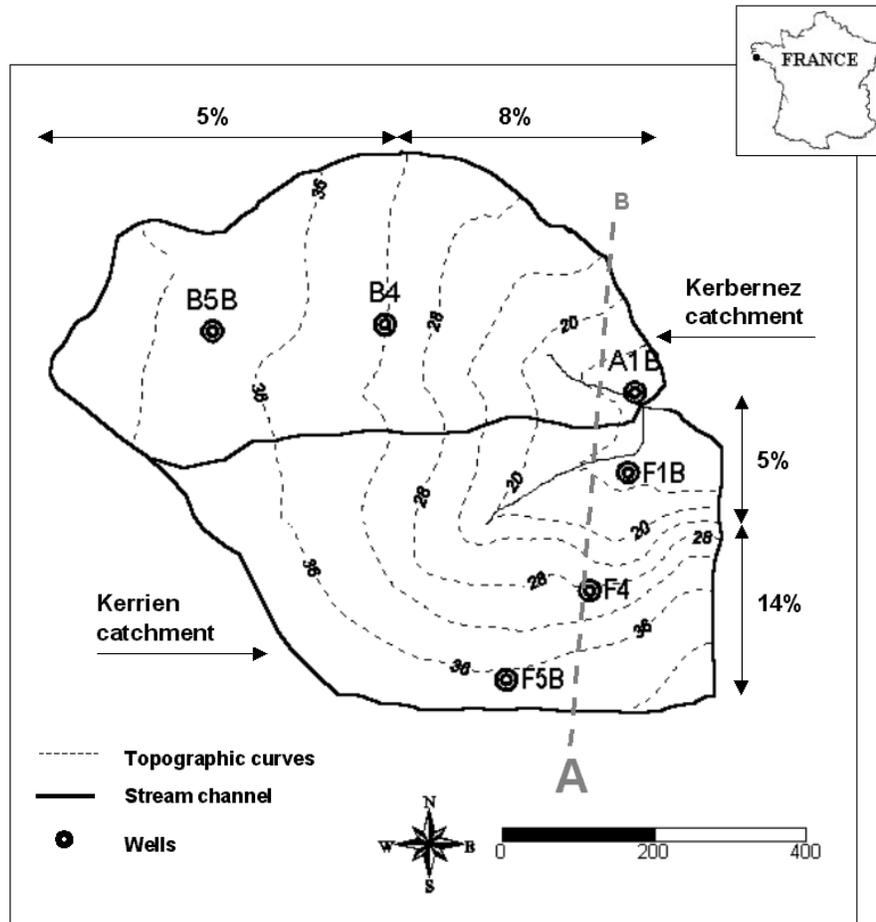


FIG. 4.6 – *Study site location, wells positions and surface slopes along the hillslopes of Kerbernez and Kerrien catchments.*

Kerbernez and Kerrien catchments are characterised by contrasted hydrochemical patterns in the streamwater. In the Kerrien catchment, streamwater nitrate concentrations are high during rainy periods when nitrate-rich shallow groundwater contribution is predominant in the stream, and low in summer and fall, when denitrified stream riparian zone mainly contributes to the stream discharges. In the Kerbernez catchment, nitrate concentration in the streamwater are higher during summer and fall than during winter and spring. This inverted seasonal cycle could be due to the combination of a small extension of the stream riparian zone and a vertical layering of nitrate concentrations in the shallow groundwater (Martin et al., 2003).

2.2. The hydrological data

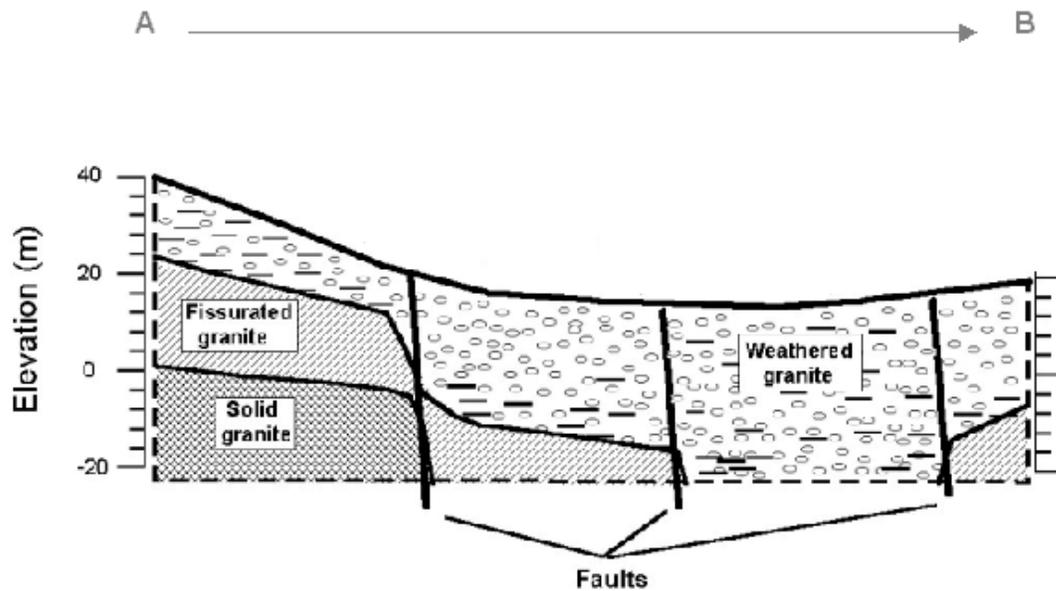


FIG. 4.7 – Geological configuration deduced from geophysical measurements in the Kerbernez and Kerrien catchments. From Legchenko et al. (2003). AB profile is located on figure 4.6.

	Soil (0-150 cm)	Method	References
K (m.s ⁻¹)	5.10 ⁻⁴	Infiltrometry	(Lamandé, 2003)
Sy	0.2	Retention curves	(Widiatmaka, 1994)
ω_t	0.6	" "	" "
	Bedrock (>20 m)	Method	References
K (m.s ⁻¹)	1.10 ⁻⁹	<i>Estimation</i>	-
Ss	3.10 ⁻⁴	Pumping tests	(Vouillamoz, 2003)
η_e	0.001	<i>Estimation</i>	-
ω_t	0.4	<i>Estimation</i>	-

TAB. 4.2 – Hydrodynamics properties in the soil and bedrock : saturated hydraulic conductivity (K), specific yield (Sy), total porosity (ω_t), effective porosity (η_e) and specific storage (Ss).

Catchment	Domain	Wells	MRS method			Slug Tests
			T (m ² .s ⁻¹)	K (m.s ⁻¹)	W _{MRS}	K (m.s ⁻¹)
Kerbernez	Upslope	B5B	2.0E-05	2.0E-06	5.0E-02	5.0E-06
	Midslope	B4	5.4E-04	3.2E-05	3.7E-02	5.0E-05
	Downslope	A1B	1.8E-03	9.7E-05	4.2E-02	4.4E-04
Kerrien	Upslope	F5B	1.8E-04	9.0E-06	5.5E-02	-
	Midslope	F4	2.3E-04	2.6E-05	3.1E-02	-
	Downslope	F1B	7.4E-04	4.6E-05	5.0E-02	4.9E-04

TAB. 4.3 – *Hydrodynamics properties of the weathered granitic material : transmissivity (T), hydraulic conductivity (K) and water content (W_{MRS}) measured by MRS method (Legchenko et al., 2003) and slug tests.*

The studied period stretches from 01 Sep. 2001 to 30 Aug. 2002. Amount of precipitation during the studied period reaches 987 mm, with a potential evapotranspiration (PET) of 733 mm. Annual specific discharges are almost the same for the two catchments, with 197 and 181 mm for Kerbernez and Kerrien, respectively. Peaks of discharge occur in winter. Stream flow remains relatively high during summer for the Kerbernez catchment, whereas Kerrien catchment almost dries out in late summer and fall. The two catchments are instrumented by a set of wells, with depths ranging from 5 to 20 m (Fig. 4.8). Water table levels are automatically recorded on 6 wells (B5B and F5B in the upslope domain, B4 and F4 in the midslope domain, A1B and F1B in the downslope domain) with a 15-minute time step. Annual variations of the water table in upslope domain show the same range in both catchments (from 8 m below ground surface during summer to 4 m during winter) (Fig. 4.8). In bottom domains, the range of annual variations of the water table is less than 1 m for both, with water table levels closer to the ground surface.

3. METHODOLOGY

3.1. Solving flow and transport equations

Numerical resolution is based on the finite-difference method using the code MODFLOW (Mc Donalds and Harbaugh, 1988) to solve the partial differential equation of flow in a porous medium (eq. 4.1) :

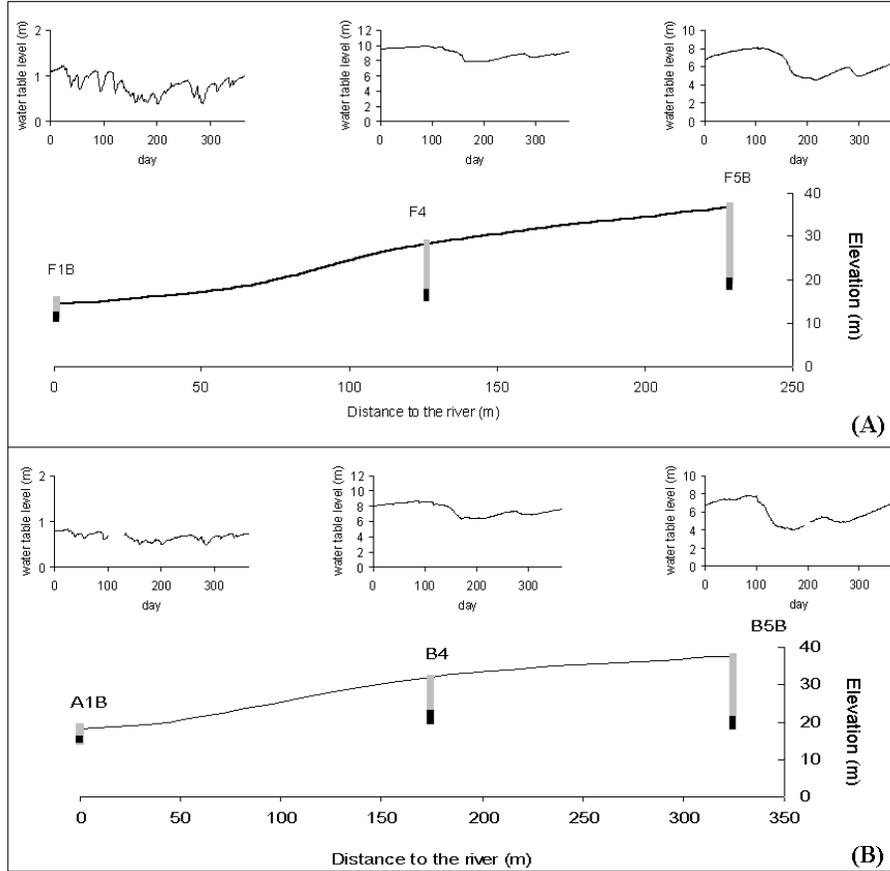


FIG. 4.8 – Water table depths below the soil surface during the simulated period in piezometers representative of upslope, midslope and downslope domains of Kerrien (A) and Kerbernez (B) catchments.

$$\frac{\partial}{\partial x} \cdot (K_x \frac{h \partial h}{\partial x}) + \frac{\partial}{\partial y} \cdot (K_y \frac{h \partial h}{\partial y}) + \frac{\partial}{\partial z} \cdot (K_z \frac{h \partial h}{\partial z}) \pm W(x, y, z, t) = S \frac{\partial h}{\partial t} \quad (4.1)$$

where h is the hydraulic head, S corresponds to the specific yield for surface free groundwater and to specific storage for confined groundwater, K_i is the hydraulic conductivity in i direction and W represents source (recharge) or sink fluxes per surface units (stream discharge).

Nitrate transfer in the groundwater is represented by the convection, diffusion and dispersion equation (eq. 4.2), solved by MT3D (Zheng, 1990) and expressed on its general form as (de Marsily, 1981) :

$$\text{div}(\mathcal{D} \overrightarrow{\text{grad}}(C) - C \overrightarrow{U}) = \omega_c \frac{\partial C}{\partial t} + (\omega_t - \eta_e) \frac{\partial C'}{\partial t} \quad (4.2)$$

where \mathcal{D} represents the hydrodynamic dispersion tensor, C and C' are the solute concentrations respectively in the mobile and immobile fraction, ω_t is the total porosity, η_e is the effective

porosity and \vec{U} is the Darcy flow, calculated from hydraulic heads simulated by MODFLOW. Diffusion is considered negligible, and dispersion is represented with a dispersivity coefficient of 10 m.

Transport model results are expected to be very sensitive to effective porosity. In most situations, estimation of effective porosity is quite difficult. In the case of the Kerbernez and Kerrien catchments, MRS measurements provide values of aquifer water content (W_{MRS}). In the following, we will consider that W_{MRS} refer to specific yield more than effective porosity. An estimated effective porosity of 20% was considered in the following.

3.2. Spatial discretisation

Lateral extension of aquifer is similar than catchment limits fixed from Digital Elevation Model. Horizontal discretisation is performed using grid sizes from 20 m in upslope domain to 5 m in downslope domain.

Model is constituted of 3 layers (Tab. 4.2 and 4.3). The first one comprises the soil, with a 1.50 m thickness. The second layer represents the weathered granitic aquifer (WGA). The third layer represents the impervious bedrock. Bottom of the third layer is fixed at -30 m below sea level.

3.3. Boundary conditions

Boundary conditions in the flow model are constituted by recharge to the groundwater and streamwater discharge. Streamflow is represented in the model as a drain, only removing water from the system when the head in the aquifer is above the water surface in the drain. For Kerbernez and Kerrien catchment, use of a drain type boundary condition for simulating streamflow is justified by the small size of the river bed (width of the stream channel less than 1 meter). Groundwater recharge is calculated daily from rainfall and PET, considering that the soil acts as a reservoir in which the initial water deficit controls infiltration of effective rainfall. An initial soil water deficit of 125 mm at the beginning of the year induces an annual cumulative groundwater recharge of 299 mm.

Boundary conditions of the transport model are constituted by nitrate concentration of the recharge. Nitrate concentration of the recharge water is considered constant in time at 60 mg.L⁻¹, close to shallow groundwater nitrate concentrations.

Flow domain	Domain	Kerbernez	Kerrien
G1	-	3.10^{-6}	7.10^{-6}
K1	Upslope	3.10^{-6}	5.10^{-7}
	Midslope	5.10^{-6}	7.10^{-6}
	Downslope	5.10^{-3}	5.10^{-4}
K2	WGA shallower part	5.10^{-6}	1.10^{-5}
	WGA deeper part	5.10^{-7}	1.10^{-6}

TAB. 4.4 – *Hydraulic conductivity ($m.s^{-1}$) used in G1, K1 and K2 flow domains.*

3.4. Flow domain

The flow domain is defined by the thickness and the hydrodynamic properties (hydraulic conductivity and porosity) of an aquifer over the catchment, these properties being quite variable in space. In the Kerrien and Kerbernez catchment only local field measurements are available to estimate spatial distributions of the properties. As the modelling results are expected to be sensitive to the spatial distributions, different types of spatial distribution of the properties are tested, each of the types representing a schematic and possible interpolation of the local measurements. First, the sensitivity of modelling to this aquifer geometry is evaluated. Four types of flow domain are tested (Fig. 4.9). In the two first ones, the thickness of the WGA is considered respectively uniform with a value of 20 m (case G1), and variable in space with a contrast of thickness between the upslope zone (20 m) and the downslope zone (30 m) (case G2). Such a spatial pattern and values of thickness are derived from the geophysical measurements of Legchenko et al. (2003) (Fig. 4.7). In G1 and G2, the hydraulic conductivity and the porosity are considered as uniform in all the aquifer and are estimated from field measurements. In the two last types of flow domain, thickness of the WGA is fixed at a constant value (20 m) and hydraulic conductivity are considered variable following two horizontal areas (case K1) and following two layers (case K2) (Fig. 4.9, Tab. 4.4). For both these two types, hydraulic conductivity values and porosity are calibrated against stream discharge and hydraulic head observations. For the calibration, hydraulic conductivity and porosity values are maintained within range of values estimated from pumping and slug tests. Then, hydraulic conductivity of Kerrien catchment are higher than Kerbernez catchment (Tab. 4.4).

In the following, model simulations are run with the best flow domain type.

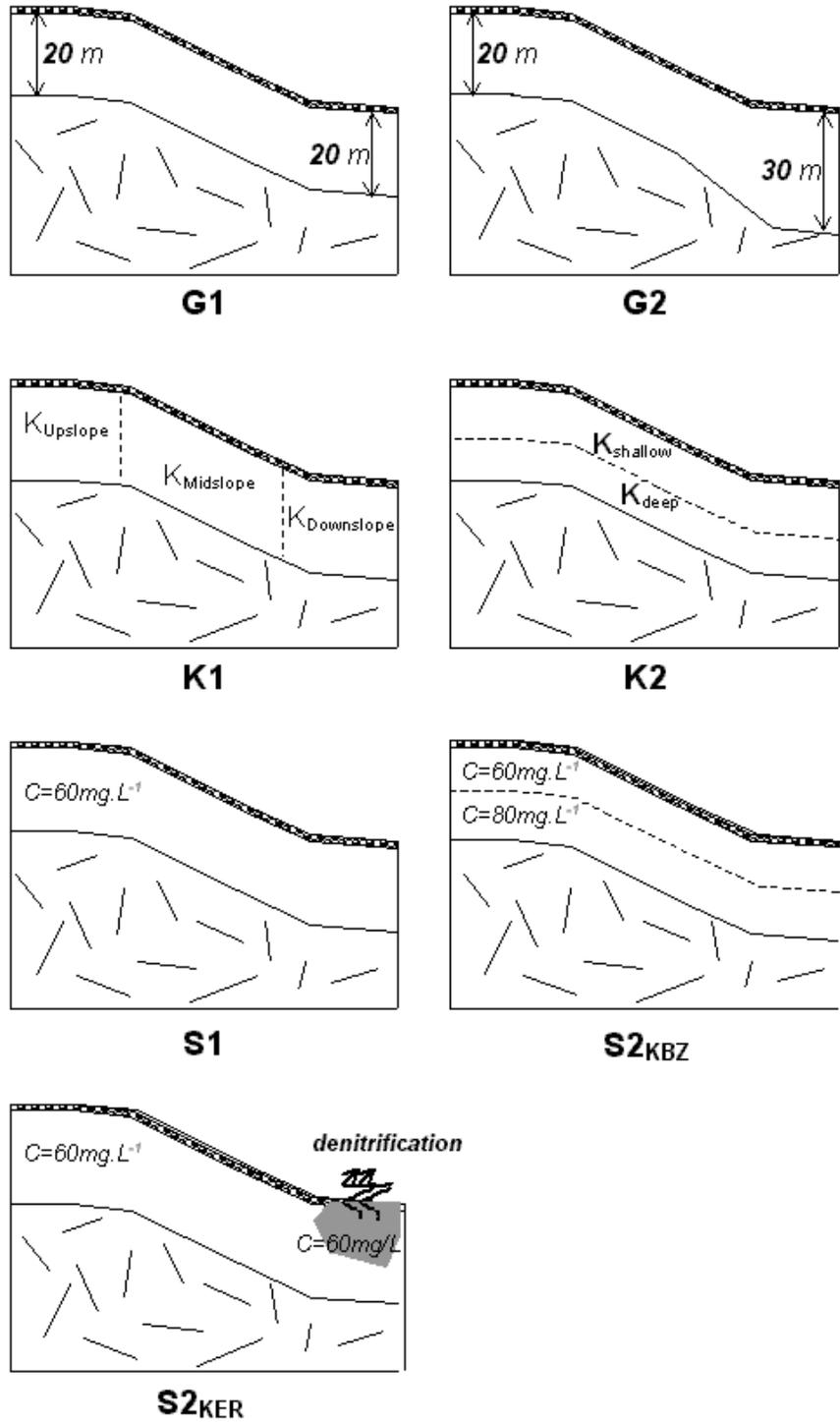


FIG. 4.9 – Flow domains and groundwater nitrate concentration distribution in Kerbernez (KBZ) and Kerrien (KER) catchments. Values of hydraulic conductivities are specified in table 4.4.

3.5. Nitrate concentrations in groundwater

Spatial distribution of nitrate concentrations within the groundwater plays a fundamental role in nitrate exportation to the stream. Like aquifer properties, only local concentrations measured from piezometers are available to fix initial concentrations in groundwater. So two simple types of spatial distribution of nitrate concentration are defined, in accordance with local observations realised in the catchment. In Kerbernez catchment, a nitrate-rich deep groundwater flow is considered. In the Kerrien catchment, a low nitrate concentration in the stream riparian area is considered. So, an homogeneous distribution of nitrate concentration in all layers (S1) is compared to increasing nitrate concentration with WGA depth for the Kerbernez catchment (scenario S2_{KBZ}) and to denitrification processes in the stream riparian area for the Kerrien catchment (scenario S2_{KER}) (Fig. 4.9). Denitrification processes are simulated using a first-order irreversible decay, with a coefficient of 0.05 d^{-1} , that corresponds to a 20 days half-life (Flynn et al., 1999 ; Gardner et al., 2000). The size of the denitrifying zone is based on field observations : 0.5% of the total catchment area for Kerbernez and 2.5 to 5% for Kerrien.

3.6. Calibration and validation procedures

Flow model of each catchment is calibrated by adjusting hydraulic conductivities and specific yields of each flow domain type. Calibration is performed by minimising errors between observed and simulated hydraulic head and specific stream discharge. Simulation errors are estimated using graphical and statistical analyses. Flow parameter values during the calibration are determined following a manual trial and error procedure. The calibration period stretches from 01 September 2001 (day 1) to 31 August 2002 (day 365). Each model run over that period is preceded by a 30 day warm up period. For each catchment, the flow domain type leading to the most acceptable results during the calibration step is validated on a 3 month periods from 01 September 2002 to 30 November 2002.

Transport model is run with the best flow domain type. The two types (S1 and S2) of nitrate concentration distribution within the groundwater are considered and tested in consideration of the annual variation of nitrate concentration in stream water. To analyse annual variations of simulated nitrate concentrations, the transport model is run for a 3 year period by repeating boundary conditions of the water year 2001-2002.

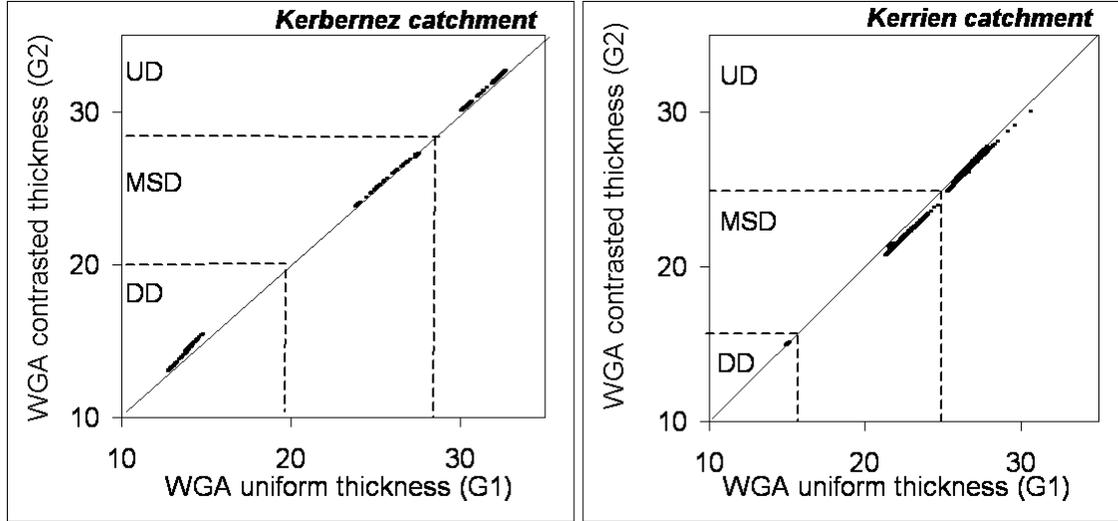


FIG. 4.10 – Water table elevations (m above sea level) with $G1$ (WGA uniform thickness) and $G2$ (WGA contrasted thickness) flow domains for Kerbernez and Kerrien catchments. Downslope domains (DD), midslope domains (MSD) and upslope domains (UD) are separated by dashed lines. Black line represents the 1 :1 line.

4. RESULTS

4.1. Sensitivity of flow domain to WGA thickness

The sensitivity of flow simulation to WGA thickness is given by the differences between hydraulic heads simulated with flow domains $G1$ and $G2$ (Fig. 4.10). Differences between flow domain types are quantified in each catchment in piezometers representative of three locations along hillslope using two criteria (Tab. 4.5) : δ which is the mean value over the period of the absolute difference between daily hydraulic heads simulated with the two flow domain types and ζ which corresponds to :

$$\zeta = \frac{\delta}{H_{max} - H_{min}} \quad (4.3)$$

where H_{max} and H_{min} are the highest and the lowest water table levels simulated during the period. H_{max} and H_{min} are quite similar for both flow domains.

Hydraulic heads appear to be little sensitive to the thickness variations of WGA along hillslope. The highest differences between the two flow domains are principally marked in the

WGA	Domain	Wells	δ (m)	ζ (%)
Kerbernez	Upslope	B5B	0.01	0.31
	Midslope	B4	0.14	3.82
	Downslope	A1B	0.49	21.82
Kerrien	Upslope	F5B	0.26	4.93
	Midslope	F4	0.48	14.51
	Downslope	F1B	0.01	4.30

TAB. 4.5 – Mean absolute difference (δ) between hydraulic heads simulated with G1 and G2 flow domains in piezometers representative of upslope, midslope and downslope domains, and mean ratio (ζ) between δ and difference between the highest and the lowest water table levels simulated during the period.

downslope domain of the Kerbernez catchment ($\delta=0.49$ m) and in the midslope domain of the Kerrien catchment ($\delta=0.48$ m). In the two catchments, differences in upslope area are very low in mean absolute and relative values ($\zeta < 5\%$).

This analysis shows that the influence of WGA thickness in the considered range of variations is quite low in regards of hydraulic heads simulation in both catchment. It has to be pointed out this range of thickness variations is narrow and that the spatial pattern of thickness of WGA is only slightly different from one flow domain to another due to a good constraining on WGA geometry by the geophysical survey results.

4.2. Sensitivity of flow simulation to spatial pattern of hydraulic conductivity

4.2.1. Water table elevations

For Kerrien catchment, differences between observed and simulated water table elevations are greatly different from one case to another (Fig. 4.11). Water table elevations simulated with an homogenous hydraulic conductivity (G1) or with a vertical contrast of hydraulic conductivity (K2) are far from observations. The K1 flow domain, with an horizontal contrast of hydraulic conductivity results in the best water distribution along hillslope from upslope to downslope domains. For this flow domain type, the regression line is shifted from the bisector, because calculated hydraulic heads in the upslope domain are 2 to 3 m lower than observed hydraulic heads in the F5B piezometer (Fig. 4.12). This difference could come from

KERBERNEZ Catchment

KERRIEN Catchment

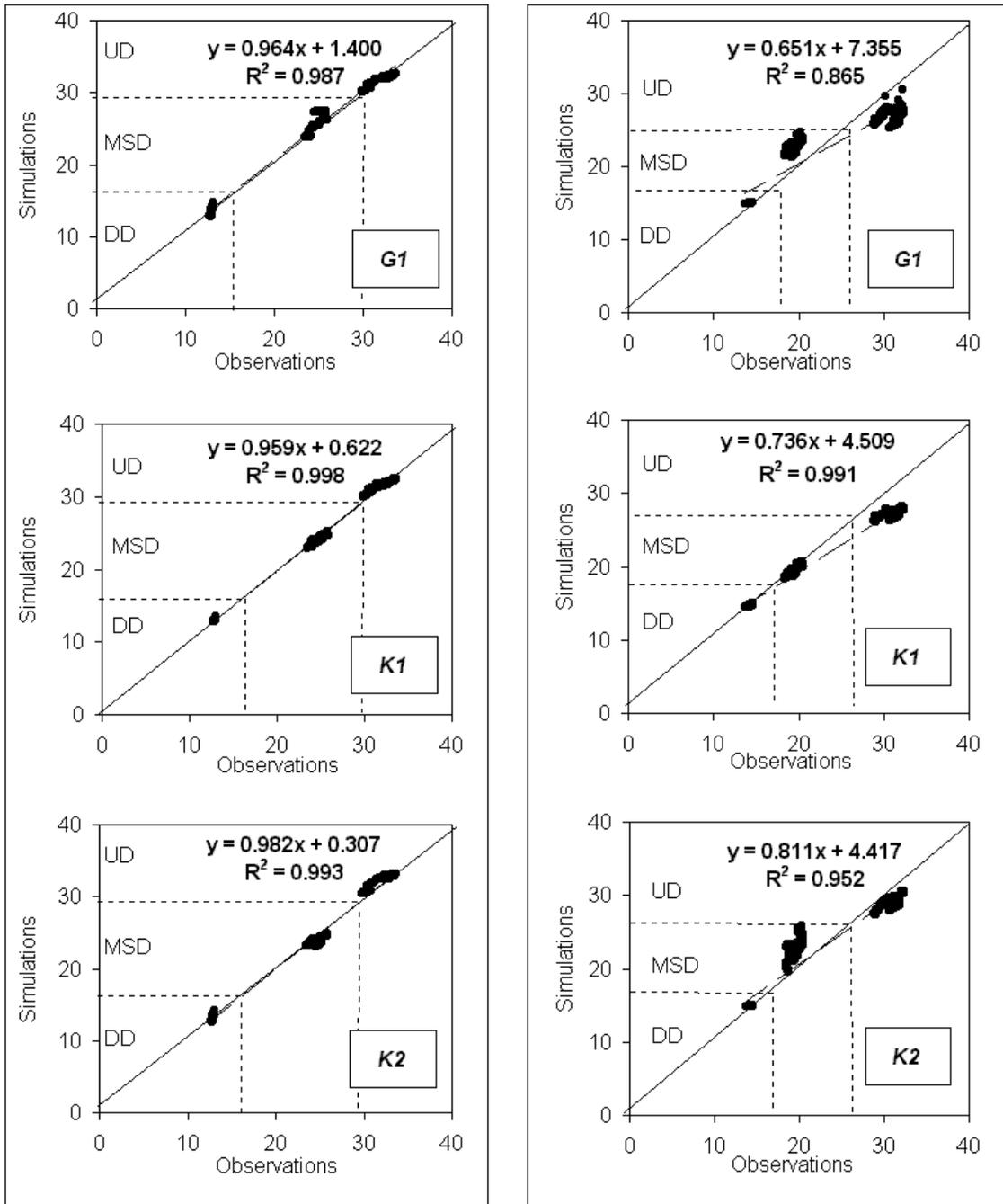


FIG. 4.11 – Observed and simulated water table elevations (m above sea level) with G1, K1 and K2 flow domains during the calibration period for the Kerbernez and Kerrien catchments. Downslope domains (DD), midslope domains (MSD) and upslope domains (UD) are separated by dashed lines. Black line represents the 1 :1 line. Coefficients of correlation (R²) and the best linear regression between observations and simulations are also indicated.

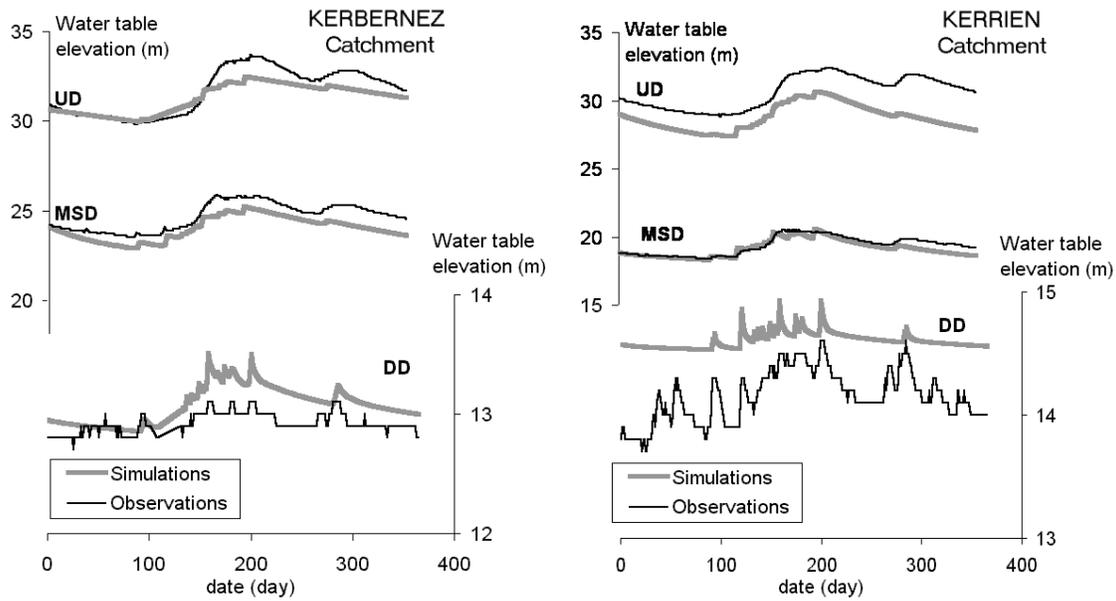


FIG. 4.12 – Water table elevations (m above sea level) observed and simulated with K1 flow domain in piezometers representative of the upslope (UD), midslope (MSD) and downslope (DD) domains of the Kerbernez and Kerrien catchments. Day 1 = 1st september 2001.

an underestimation of upslope lateral flow in groundwater, due to a wrong determination of the hydrogeologic catchment. Indeed, upslope domain corresponds to a plateau with flat area where determination of topographic catchment is difficult and where topographic and hydrogeologic limits can be different.

For Kerbernez catchment, simulations differences are less different from one case to another (Fig. 4.11). Nevertheless, as indicated by coefficients of correlation (R^2), intercepts and slopes of regression lines, the best fit is also obtained for the K1 flow domain (Fig. 4.11).

Thus, for the two catchments, the simulation differences show that applying an horizontal contrast of hydraulic conductivity between upslope and downslope domains improve simulations of water table elevations in upslope, midslope and downslope domains. The comparison between temporal variations of calculated and observed water table elevations shows that hydraulic conductivity distribution in the K1 flow domain (Tab. 4.4) is the best adapted to simulate distributed water table in the two catchments (Fig. 4.12).

4.2.2. Stream discharges

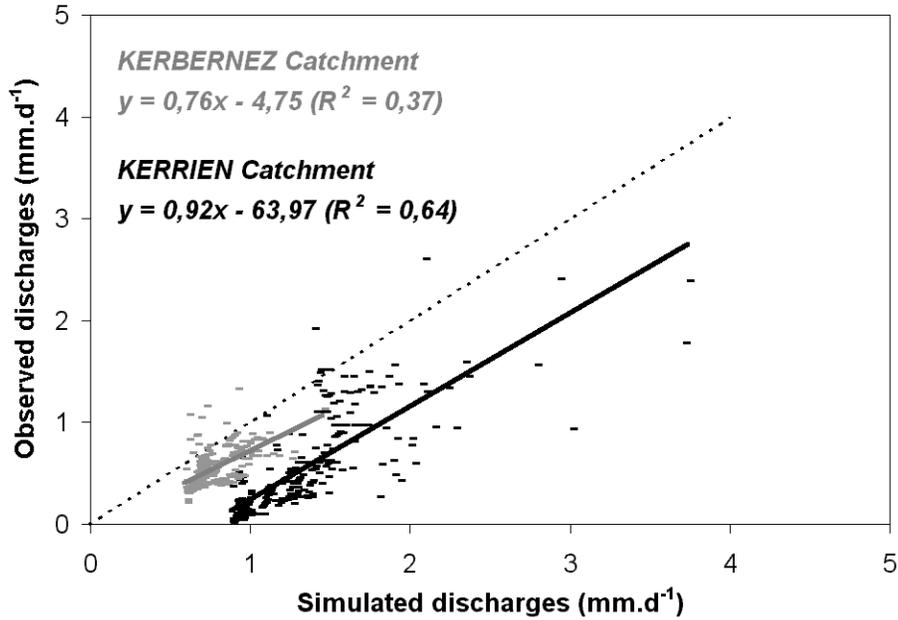


FIG. 4.13 – Observed and simulated stream discharges of the Kerbernez and Kerrien catchments.

Comparison between simulated and observed stream discharges show important differences for the two catchments (Fig. 4.13). Differences are more marked for Kerrien catchment, with a mean absolute difference between simulations and observations calculated on the whole period of 0.79 mm.d^{-1} (that is 29% of the total stream discharge variation) against 0.23 mm.d^{-1} for Kerbernez catchment (that is 25% of the total stream discharge variation). The difference between simulated and observed discharge is systematic on the whole period.

4.3. Sensitivity of stream NO_3 variations to groundwater spatial distribution of NO_3 concentrations

4.3.1. Upslope - downslope distribution

It has been performed on Kerrien catchment. Stream nitrate concentrations simulated from S1 distribution with denitrification processes show different seasonal cycles than without denitrification (Fig. 4.14). Obviously, no seasonal variations is simulated when nitrate concentrations is homogeneous in all layers (data not presented). Conversely, when denitrification processes is activated in stream riparian area (scenario S2_{KER}), a seasonal pattern with winter maxima is simulated. This kind of seasonal patterns is coherent with nitrate concentrations

observed in the streamwater of the Kerrien catchment. Differences between observed and simulated nitrate concentrations in the streamwater could be related to the under-estimation of the nitrate-rich water fluxes from upslope domain (Fig. 4.12). Moreover, simulated nitrate fluxes at the catchment outlet are underestimated for the two tested situations (Fig. 4.15). Then, high simulated discharges do not completely balance low simulated nitrate concentrations in catchment outlet. Simulations also show that increasing the area of the denitrifying zone results in a more pronounced effect of denitrification on stream nitrate concentrations (Fig. 4.14). With the considered denitrification velocity, increasing denitrification domain extension from 2.5 to 5% leads to a significant decrease of the mean nitrate concentration in the stream (from 44 to 34 mg.L⁻¹) and an increase of the range of stream concentration variations. These simulations show that the denitrification domain, even with a small extension can control stream seasonal variations and the mean value of stream nitrate concentration.

4.3.2. Vertical distribution

It has been performed on Kerbernez catchment. Stream nitrate concentrations simulated with S1 and S2_{KBZ} distribution (Fig. 4.9) show different seasonal patterns (Fig. 4.14). As for the Kerrien catchment, no seasonal variations are simulated when nitrate concentrations in the groundwater were homogeneous (data not presented). When a vertical positive gradient of nitrate concentrations is applied in the WGA (S2_{KBZ} scenario), a slight seasonal pattern with winter minima is simulated. Simulated nitrate fluxes at the catchment outlet are close from observed nitrate fluxes (Fig. 4.15). Moreover, for the two distribution types, effect of denitrification is quite negligible. This could be attributed to the small spatial extension of the denitrifying zone in the catchment (0.5 % of the total catchment area). Then, higher nitrate concentrations in the deeper part of the WGA could imply a cycle such as one observed in the Kerbernez catchment streamwater (Fig. 4.14). However, our simulations do not reproduce the whole variability of nitrate concentrations observed in the streamwater, especially lower concentrations in fall.

5. DISCUSSION

Transport model results allow to strengthen previous hydrological and hydrochemical functioning hypothesis (Martin *et al.*, 2003). Inverse seasonal pattern of stream nitrate concentrations in the Kerbernez catchment can be explained by a two layers mixing model, with higher nitrate concentrations in deeper parts of the WGA. Classical pattern of stream nitrate

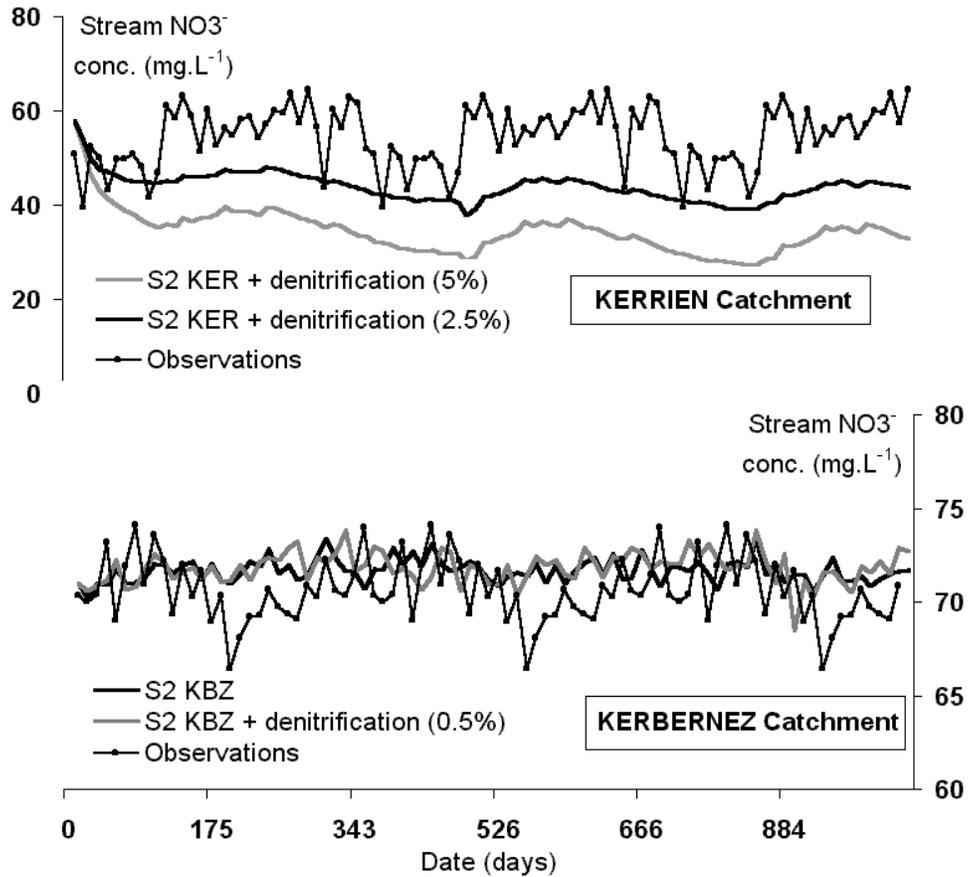


FIG. 4.14 – Comparison between observed and simulated streamwater nitrate concentrations with different groundwater nitrate concentration distribution in the two catchments. Day 1 = 1st september 2001.

concentrations in the Kerrien catchment can be explained by a more uniform groundwater nitrate concentration distribution coupled with denitrification in the downslope domain.

Two points are developed in the discussion : 1) the model relevance, with regards to stream discharges simulation and domains contribution to streamflow ; 2) the groundwater response time following changing recharge conditions for the two catchments.

5.1. Model relevance

5.1.1. Stream discharges

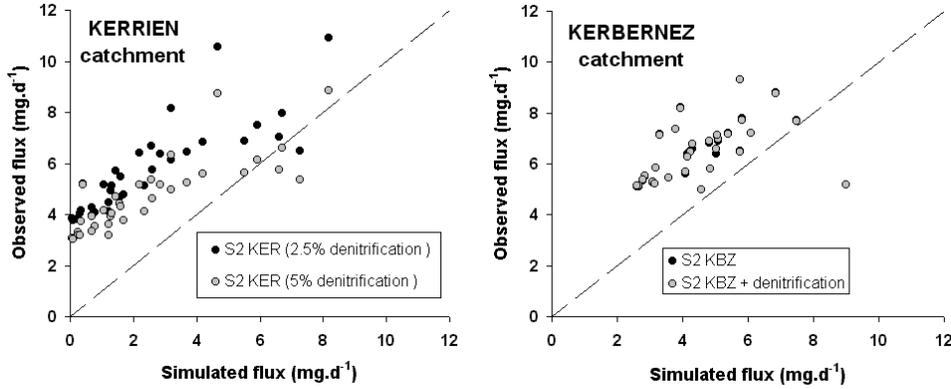


FIG. 4.15 – Observed and simulated nitrate fluxes ($\text{mg}\cdot\text{d}^{-1}$) in catchment outlets. The dashed line represents the bisector.

The simulation differences of stream discharge (Fig. 4.13) may come from an hydrological processes acting as a sink, which is not taken into consideration in the flow model. Two hydrological processes acting as a sink could explain an overestimation of the simulated stream discharges. First, a fraction of the groundwater would underflow the stream reach in each catchment. The groundwater underflow would discharge into the stream network downstream the catchment outlet. The second hydrological processes would be deep drainage into bedrock fractures. This is consistent with geophysical interpretation showing fractures at depths around 20 to 30 m (Fig. 4.7). Ruiz et al. (2002b) in their modelling of stream flow had considered that in Kerrien and Kerbernez, only 60% of the infiltration water in soil was drained by the catchment reach, the remaining flowing into granitic bedrock fractures.

5.1.2. Domains contribution to streamflow

For the Kerrien catchment, Martin et al. (2003) considered that stream flow results from the mixing of two compartments corresponding to (1) upslope/midslope domains with high nitrate concentrations and (2) downslope domain with low nitrate concentrations. Seasonal variations of nitrate concentrations in the stream are attributed to variations over the year of the relative contribution of each domain, with a contribution of 95% of the first domain during winter decreasing to 70% during summer.

The transport and flow model have simulated stream nitrate concentrations as the result of a mixing of the two domains, but the relative contribution of the two domains is almost steady over the year, with a contribution of the first domain of approximately 70% over the year. In the model, seasonal variations are not explained by the variable contribution of domains but

by the variations of water (and nitrate) fluxes flowing from the two domains. In winter fluxes flowing from upslope and midslope domains are higher than in summer, explaining increase of stream nitrate concentrations. Moreover, during winter, denitrification is less important because the water has high velocities induced by high hydraulic gradients, whereas during low water period, denitrification is more effective because low water velocities allow the reaction to complete. One consequence of this processes is to reduce the range of nitrate concentration variations in the streamwater.

5.2. Groundwater response to variations of recharge concentrations

In their global modelling approach, Ruiz *et al.* (2002b) simulated stream discharge and nitrate concentrations by considering 90% of quick compartment for Kerrien catchment against 45% for Kerbernez. Moreover, by analysing relations between nitrogen inputs and stream nitrate concentrations, Martin *et al.* (2003) demonstrated that catchment response times were 5 to 10 years for Kerrien and more than 10 years for Kerbernez. In this work, groundwater response is analysed for each catchment with the flow and transport model. Groundwater nitrate enrichment and dilution are studied in terms of response time and temporal evolution of spatial distribution of concentrations.

To evaluate groundwater nitrate enrichment, the same recharge concentration (80 mg.L⁻¹) has been applied each day during 14 years in the two catchments, which were initially free of nitrate. Evolution of groundwater nitrate concentrations is observed in the upslope domain, at depths of 5 and 15 m (Fig. 4.16). Evolution of nitrate concentrations are different at depth of 5 or 15 m.

At a depth of 5 m, nitrate concentrations increase rapidly and reach a plateau after approximately 14 years. After 14 years, the groundwater concentration is 85 to 90% of the recharge concentration. Seasonal cycles are clearly marked at the beginning of the period, whereas they are progressively smoothed when nitrate concentration is close to the recharge concentration. Because of hydraulic conductivity differences in the shallower part of the WGA (3.10⁻⁶ m.s⁻¹ for Kerbernez catchment against 7.10⁻⁶ m.s⁻¹ for Kerrien catchment), range of seasonal variations of concentrations in the groundwater is attenuated for Kerbernez catchment, compared to Kerrien catchment.

At a depth of 15 m, groundwater nitrate concentrations increase slowly, with an almost linear evolution (especially for the Kerbernez catchment). The increase of nitrate concentration begins earlier for the Kerrien catchment than for the Kerbernez catchment. After 14 years,

the groundwater concentration is 60 to 70% of the recharge concentration. No clear seasonal variations of nitrate concentrations are observed.

The comparison of nitrate enrichment at different time along a vertical profile in the groundwater (Fig. 4.16B) shows that, at the beginning of the simulation period, nitrate concentration increases more rapidly in the shallower part of the WGA, whereas at the end of the simulation period, nitrate concentration increases more rapidly in the deeper part of the WGA. The transition between these two phases corresponds to a state of equilibrium of nitrate concentration increase in the two parts of the WGA. This state is reached between 6 to 8 years for the Kerrien catchment, against 10 to 12 years for the Kerbernez catchment. Moreover, at the end of the simulation period, differences between nitrate concentrations at depths of 5 and 15 m are higher for Kerbernez catchment than for Kerrien catchment. This modelling confirms that Kerrien catchment will attain concentration equilibrium between shallower and deeper part of the WGA before Kerbernez catchment. So, considering the same WGA geometry, the same initial state, and applying the same recharge, we show that differences of hydraulic conductivity could explain different dynamics of Kerbernez and Kerrien catchments.

To evaluate groundwater nitrate decrease, Kerbernez catchment flow and transport model was used. Starting from 80 mg.L^{-1} during the two first years, nitrate concentration recharge of 50 mg.L^{-1} (close to actual mean nitrate recharge concentrations) had been applied during next years. Figure 4.17 shows that a decrease of nitrate concentration in the recharge water induces rapidly a decrease of groundwater nitrate concentrations in the shallower part of the WGA, and after a delay of several years in the deeper part of the WGA. Nitrate concentrations measured in the WGA by Martin et al. (2003) have been superimposed, showing that Kerbernez catchment could result from a nitrate concentration decrease in the recharge, which begun about 15 years ago.

6. CONCLUSION

The main objectives of the present study were to clarify whether physical characteristics of the weathered granitic aquifer and groundwater chemical characteristics determine water fluxes and nitrate concentrations in agricultural catchments. We found that water fluxes in catchments are sensitive to spatial patterns of hydraulic conductivity more than WGA geometry. This is partly due to the range of variations we have tested which is high for hydraulic conductivity (ranging from 10^{-6} to 10^{-7} m.s^{-1} in upslope domains to 10^{-3} to 10^{-4} m.s^{-1} in downslope domains).

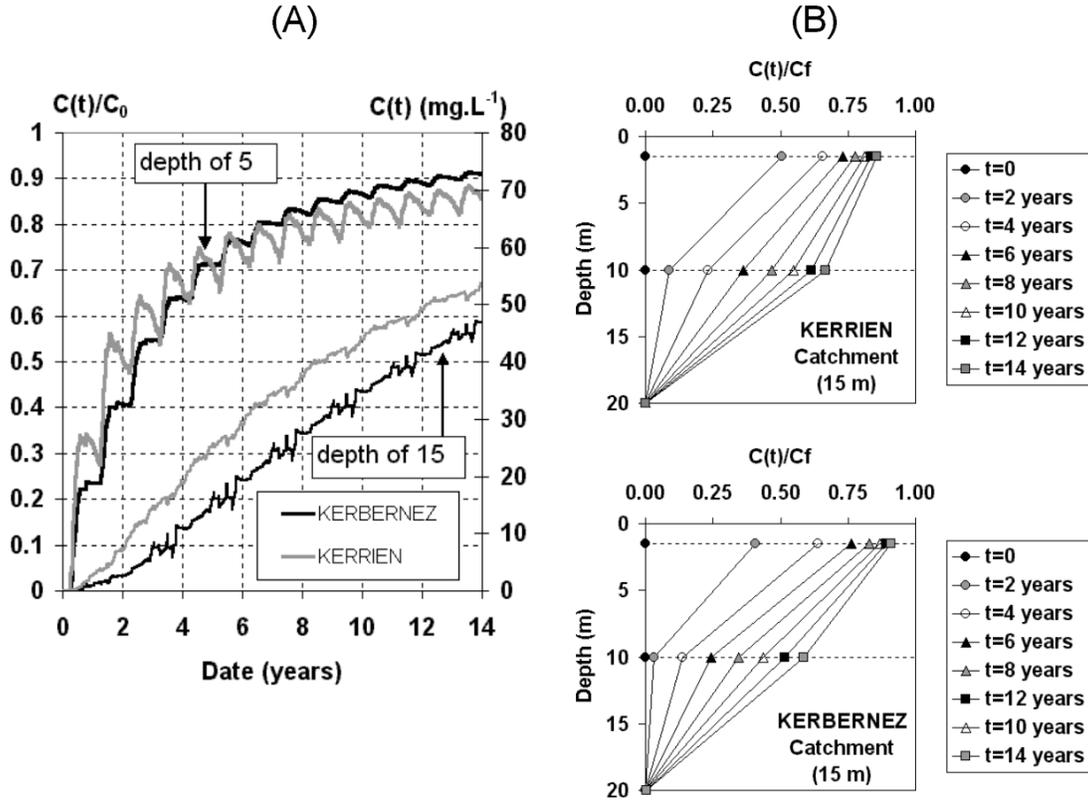


FIG. 4.16 – Evolution of nitrate concentrations in groundwater of Kerrien and Kerbernez catchments with a 80 mg.L^{-1} nitrate concentration in annual recharge, function of time (A) and depth (B). C_0 (80 mg.L^{-1}) corresponds to the nitrate concentration in the water recharge. The 20 m depth corresponds to the WGA-bedrock interface.

Different types of seasonal patterns of nitrate concentrations in streamwater could be partly attributed to distribution of nitrate concentration in the groundwater and denitrification processes. However, the range of variations of stream nitrate concentrations between high and low water periods simulated by the model was underestimated, due to a wrong estimation of domains contribution to streamflow. We also found that hydraulic conductivity may control the dynamics of evolution of nitrate concentrations in the groundwater following changes in recharge concentrations. Example of the Kerbernez catchment show that consequences of decreasing recharge concentration to 50 mg.L^{-1} , which corresponds to the maximum concentration level in drink water specified by the European Community, can be observed several years after the recharge concentration decrease.

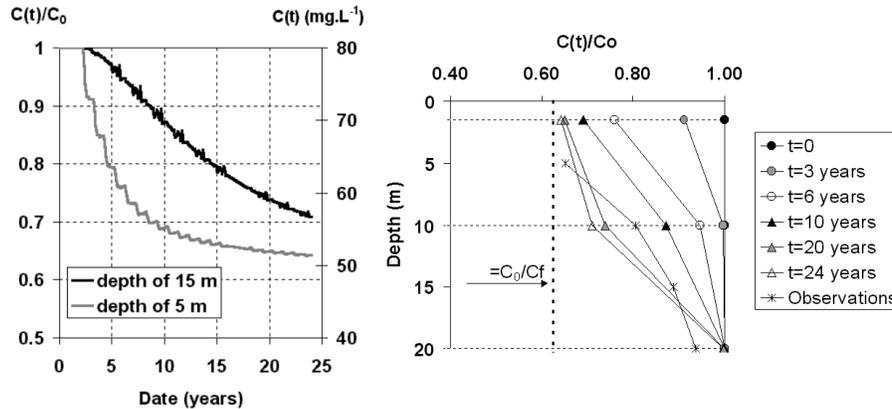


FIG. 4.17 – Evolution of groundwater nitrate concentrations following a decrease of recharge concentrations. C_0 (80 mg.L^{-1}) and C_f (50 mg.L^{-1}) are initial and final nitrate concentration in the water recharge, respectively. The 20 m depth corresponds to the WGA-bedrock interface.

Response times evaluated by modelling concern groundwater transfer times. To evaluate the response time of the whole catchment, solute transfer into vadose zone, bedrock fractures and biotransformations due to nutrient cycles in soils had to be taken into account. Finally, catchment response time would be larger than groundwater response times.

We show that decreasing nitrate concentration in the recharge from 80 mg.L^{-1} to 50 mg.L^{-1} results in a slowing decrease of groundwater nitrate concentrations over 25 years. Based on these results, we could argue for a more significant decrease of nitrate concentration in the recharge water (that is in nitrogen supply by agriculture), in order to reach groundwater concentration close to the maximum concentration level recommended by the European Community.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thank the French research program ACI "water and environment" for financial support, and the "Lycée horticole de Kerbernez" and all its staff for facilitating access to the site. We also grateful to the farmers, who were always trustful and keen to provide information and allow access to their land.

References

Altman, S.J. and Parizek, R.R., 1995. Dilution of Non-point Source Nitrate in Groundwater. *Journal of environmental quality* **24** : 707-718.

- Böhlke, J. K., Denver, J.M. 1995. Combined use of groundwater dating, chemical and isotopic analyses to resolve the history and fate of nitrate contamination in two agricultural watersheds, Atlantic coastal plain, Maryland. *Water Resources Research* **31**(9) : 2319-2339.
- Burns, I. G. 1974. A model for predicting the redistribution of salts applied to fallow soils after excess rainfall or evaporation. *Journal of Soil Science* **25**(2) : 165-178.
- de Marsily, G. 1981. *Hydrogéologie quantitative*. Paris : Masson.
- Flynn, N., Gardner, P.J., Maltby, E. 1999. The Measurement and Analysis of Denitrification Rates Obtained Using Soil Columns from River Marginal Wetlands. *Soil Use and Management* **15** : 150-156.
- Garambois, S., P. Senechal, et al. 2002. On the use of combined geophysical methods to assess water content and water conductivity of near-surface formations. *Journal of Hydrology* **259**(1-4) : 32-48.
- Gardner, P. J., Flynn, N., Maltby, E. 2000. A temperature correction procedure for field-based soil denitrification experiments. *Soil Use and Management* **16** : 260-263.
- Hill, A. R. 1996. Nitrate Removal in Stream Riparian Zones. *Journal of Environmental Quality* **25** : 743-755.
- Lamandé, M. 2003. *Effets de L'Interaction Des Pratiques Culturelles et Des Communautés Lombriciennes sur la Structure Du Sol et Son Fonctionnement Hydrique*. Thèse de l'Ecole Nationale Supérieure d'Agronomie de Rennes : 125 pages.
- Legchenko, A., Baltassat, J-M., Bobachev, A., Martin, C., Robin, H., Vouillamoz, J-M. 2003. Magnetic Resonance Soundings Applied to Characterization of Aquifers. *Ground Water* (accepted for publication).
- Martin, C., Aquilina, L., Fauchoux, M., Gascuel-Oudou, C., Molénat, J., Ruiz, L. 2003. Seasonal and inter-annual variations of nitrate and chloride in streamwaters related to spatial and temporal patterns of groundwater concentrations in agricultural catchments. *Hydrological Processes* (accepted for publication).
- McDonald, M. G., Harbaugh, A.W. 1988. A modular three-dimensional finite-difference groundwater flow model. *Doc. Tech. U.S.Geological Survey*.
- Modica, E., Buxton, H.T., Plummer, L.N. 1998. Evaluating the source and residence times of groundwater seepage to streams, New Jersey Coastal Plain. *Water Resources Research* **34**(11) : 2797-2810.

- Molénat, J., Durand, P., Gascuel-Oudou, C., Davy, P., Gruau, G. 2002. Mechanisms of nitrate transfer from soils to stream in an agricultural watershed of French Brittany. *Water, Air and Soil Pollution* **133** : 161-183.
- Puckett, L. J., Cowdery, T.K. 2002. Transport and fate of nitrate in a glacial outwash aquifer in relation to groundwater age, land use practices, and redox processes. *Journal of Environmental Quality* **31** : 782-796.
- Ruiz, L., Abiven, S., Durand, P., Martin, C., Vertès, F., Beaujouan, V. 2002a. Effect on nitrate concentration in stream water of agricultural practices in six small catchments in Brittany : I. Annual nitrogen budgets. *Hydrology and Earth System Sciences* **6**(3) : 497-505.
- Ruiz, L., Abiven, S., Martin, C., Durand, P., Beaujouan, V., Molénat, J. 2002b. Effect on nitrate concentration in stream water of agricultural practices in six small catchments in Brittany : II. Temporal variations and mixing processes. *Hydrology and Earth System Sciences* **6**(3) : 507-513.
- Sandberg, S. K., L. D. Slater, et al. 2002. An integrated geophysical investigation of the hydrogeology of an anisotropic unconfined aquifer. *Journal of Hydrology* **267**(3-4) : 227-243.
- Schnabel, R. R., Urban, J.B., Gburek, W.J. 1993. Hydrologic Controls in Nitrate, Sulfate, and Chloride Concentrations. *Journal of Environmental Quality* **22** : 589-596.
- Steinheimer, T. R., Scoggin, K.D., 1998. Agricultural Chemical Movement through a Field-Size Watershed in Iowa : Surface Hydrology and Distribution of Nitrate in Groundwater. *Environmental Science and Technology* **32**(8) : 1039-1047.
- Trabada-Crende, F., Vinten, A.J.A. 1998. Assessing the Effects of Land Management and Catchment Hydrology on Well Water Quality in a Designated Nitrate Vulnerable Zone. *Agricultural Systems* **57**(4) : 523-540.
- Vouillamoz, J.-M. 2003. *La Caractérisation Des Aquifères Par Une Méthode Non Invasive : Les Sondages RMP*. Thèse de l'Université de Paris XI Orsay, 315 pp.
- Widiatmaka 1994. *Analyse structurale et fonctionnement hydrique d'un système pédologique limoneux acide sur granite et sur schiste du massif armoricain, France*. Thèse de l'Ecole Nationale Supérieure d'Agronomie de Rennes : 260 pages.
- Zheng, C., 1990. *MT3D, A Modular Three-Dimensional Transport Model for Simulation of Advection, Dispersion and Chemical Reactions of Contaminants in Groudwater Systems*, Report to the U.S.Environmental Protection Agency, Robert S.Kerr Environmental Research Laboratory, Ada, Oklahoma.

4.4 Conclusion du chapitre

Les deux types d'approche de modélisation développés sur les bassins versants de Kerbernez et Kerrien ont permis d'améliorer la connaissance globale du fonctionnement hydrologique et hydrochimique.

L'approche globale nous a conduit à caractériser le bassin versant de Kerbernez comme un bassin versant "*lent*" et celui de Kerrien comme un bassin versant "*rapide*". L'approche spatialisée a permis de donner un sens physique aux termes "*lent*" et "*rapide*". Le caractère "*lent*" attribué au bassin versant de Kerbernez est dû à la contribution majeure d'un compartiment, dont le volume permet de tamponner les variations de débits et de teneurs en nitrate de la rivière. Le caractère "*rapide*" du bassin versant de Kerrien résulte de la contribution d'un réservoir relativement superficiel, situé dans les domaines amont et mi-versant, caractérisé par une plus forte conductivité hydraulique que dans le bassin versant de Kerbernez.

L'approche globale ne faisait intervenir que des processus de mélange entre différents compartiments pour expliquer les cycles saisonniers de concentration en nitrate. L'approche spatialisée a permis de caractériser et pondérer la contribution des différents types de mécanismes conduisant à l'obtention des deux types de cycles. Ainsi, un modèle de mélange simple avec des concentrations en nitrate augmentant avec la profondeur est susceptible d'expliquer un cycle inversé de teneurs en nitrate, marqué par une faible amplitude de variation. En revanche, les processus de dénitrification dans les zones humides de fond de versant contribuent de manière importante pour expliquer un cycle saisonnier classique comme celui observé dans la rivière du bassin versant de Kerrien.

Ces approches de modélisation, étayées de nombreuses mesures de terrain, pourraient par la suite permettre de tester la réponse des bassins versants suite à des modifications de l'occupation des sols ou à des aménagements du territoire.

Conclusion générale

En Bretagne comme ailleurs, l'intensification agricole de la seconde moitié du siècle dernier a conduit à un état de pollution notoire des hydrosystèmes. L'augmentation croissante des teneurs en nitrate dans les eaux superficielles et souterraines de nombreux bassins versants agricoles en est une conséquence majeure. La contamination des nappes et rivières induit des conséquences en terme de qualité de l'eau brute prélevée dans le milieu naturel, destinée à l'alimentation en eau potable. De même, la pollution par les nitrates est responsable de phénomènes d'eutrophisation des écosystèmes aquatiques, notamment littoraux. Plus généralement, il a été mis évidence par de nombreuses équipes de recherche, la forte inertie des systèmes aquifères, laissant présager des temps de réponse suite à des changements de pratiques agricoles de quelques années à plusieurs dizaines d'années. Dès lors, il est apparu nécessaire de mieux caractériser les processus responsables du transfert de polluants des nappes vers les rivières. Dans ce contexte, les objectifs de ce travail ont consisté à étudier le fonctionnement hydrologique et hydrochimique de deux bassins versants agricoles voisins, sur socle cristallin, marqués par des réponses contrastées, en terme de variations saisonnières et inter-annuelles des teneurs en nitrate dans les eaux superficielles. Avant d'exposer les enjeux scientifiques et de développement, nous dresserons quelques conclusions portant sur les apports méthodologiques et les connaissances acquises dans le cadre de ce travail.

Aspects méthodologiques

Le fonctionnement hydrologique et hydrochimique des bassins versants de Kerbernez et Kerrien a été étudié en développant parallèlement deux approches d'investigation : une approche de terrain et une approche de modélisation. Les nombreuses passerelles entre l'approche de terrain et l'approche de modélisation ont montré les intérêts d'un tel couplage (Figure 4.18). Les données de débits et de teneurs en nitrate collectées dans les rivières des bassins versants du site de Kerbernez ont été utilisées pour développer une approche globale de modélisation (modèle à réservoir). Cette approche a laissé supposer l'existence de différents réservoirs. L'identification des principaux mécanismes impliqués dans le transfert d'eau et de nitrate ont par la suite servi de support au développement de l'approche de modélisation spatialisée.

Afin de caractériser la variabilité spatiale et temporelle des propriétés physiques et chimiques du milieu, le choix du dispositif de suivi s'est porté sur des piézomètres crépinés sur une faible hauteur, disposés de l'amont à l'aval des bassins versants, en surface et plus en profondeur. Ce choix s'est avéré pertinent pour l'étude de la composition chimique de la nappe. En certains endroits, le dispositif a été complété par des piézomètres supplémentaires, à différentes profondeurs, permettant l'étude des caractéristiques chimiques de la nappe sur une même verticale. En revanche, ce type de piézomètre n'est pas adapté pour caractériser les

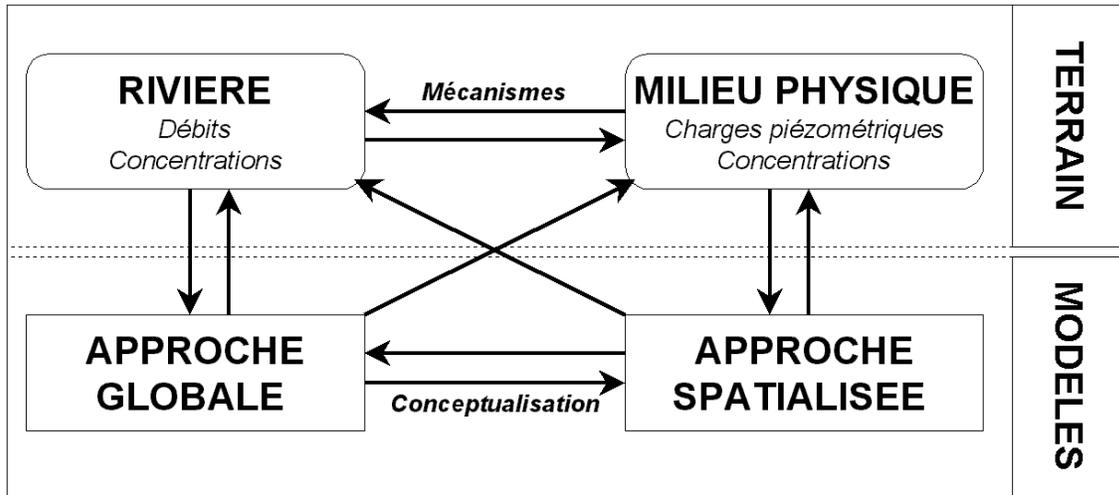


FIG. 4.18 – Couplage des approches d'études du fonctionnement hydrologique et hydrochimique

propriétés physiques du milieu. En effet, l'interprétation des résultats des essais de pompage réalisé sur ces piézomètres s'est avérée délicate. De plus, malgré un dispositif de mesure important, un ou deux piézomètres plus profonds auraient permis, particulièrement pour le bassin de Kerbernez, de conforter les hypothèses et interprétations.

L'apport de la géophysique à la caractérisation physique du milieu a été conséquent. Les données géophysiques nous ont permis d'avoir une idée globale des épaisseurs d'altération, (2) d'acquérir une connaissance supplémentaire sur les propriétés hydrodynamiques du matériau d'altération et (3) de contraindre de manière forte la géométrie du modèle spatialisé.

Enfin, ce travail de thèse a montré l'intérêt de constituer une base de données riches en terme de données agronomiques, hydrologiques et hydrochimiques. La collecte de données agronomiques est souvent difficile et quand elle existe très imprécise. Néanmoins, elle constitue l'unique moyen pour quantifier les flux de polluants entrant dans les bassins versants. La caractérisation chimique des eaux souterraines aurait pu être affinée en procédant à un échantillonnage plus fin, notamment en couverture spatiale. La délimitation des domaines de concentrations (extension verticale et horizontale) aurait de ce fait été plus précise.

Connaissances acquises

Un certain nombre de connaissances ont été acquises sur le fonctionnement hydrologique et hydrochimique des bassins versants de Kerbernez et Kerrien. Ces connaissances viennent compléter celles récentes, établies sur les chemins de circulation de l'eau et sur les processus de transformations de l'azote dans les bassins versants sur socle, dans un contexte d'agriculture

intensive (Molénat, 1999; Carluer, 1998; Somlette, 1998).

Le fonctionnement hydrologique et hydrochimique des deux bassins versants a été étudié avec pour objectif premier de comprendre la différence de réponse de ces deux bassins versants, en terme de variabilité saisonnière et inter-annuelle des teneurs en nitrate dans les eaux superficielles. Nous avons cherché quelles étaient les différences entre les deux bassins versants pouvant expliquer l'obtention d'une signature contrastée des concentrations en nitrate au cours d'une année et sur une plus longue période.

L'étude hydrologique a montré qu'en dépit de variations de niveaux de nappe semblables, les deux bassins versants étaient marqués par des dynamiques de surface différentes. La forte amplitude de variations de débits du bassin versant de Kerrien est due à la contribution de flux de nappe relativement superficiels. En revanche, le bassin versant de Kerbernez est marqué par une dynamique nettement plus tamponnée, induite par la contribution majeure d'un réservoir de volume conséquent. Les deux approches de modélisation ont confirmé les observations de terrain. Le modèle à réservoir nous a conduit à considérer Kerrien comme un bassin rapide et Kerbernez comme un bassin lent. Dans le modèle spatialisé, le contraste de conductivité hydraulique appliqué entre les deux bassins versants confirme l'origine de la différence de dynamique.

Les variations saisonnières des teneurs en nitrate sont faibles dans la rivière du bassin de Kerbernez. La faible amplitude du cycle s'explique par la contribution majeure d'un seul et même compartiment, induisant, comme pour les débits, des variations de concentrations très tamponnées. Le cycle saisonnier inverse observé certaines années pourrait résulter d'un gradient de concentration en nitrate entre les parties superficielles (les moins concentrées) et les parties les plus profondes du réservoir (les plus concentrées). En été, les teneurs en nitrate de la rivière augmentent du fait de la contribution majoritaire des parties les plus profondes du réservoir. Inversement en hiver, la contribution des parties les plus superficielles conduit à une légère diminution des teneurs de la rivière. Les variations saisonnières des teneurs en nitrate dans la rivière du bassin versant de Kerbernez sont donc contrôlées par des processus de type mélange bi-couche, la charge hydraulique dans la nappe conditionnant la contribution de l'une ou l'autre des couches.

Les processus de contrôle des variations saisonnières des teneurs en nitrate dans la rivière du bassin de Kerrien sont différents. En effet, nous avons montré que la zone humide de fond de versant contribue pour une part importante dans le contrôle des variations saisonnières. Sa contribution semble être majoritaire en été, quand les charges piézométriques à l'amont sont plus faibles. Cette contribution augmente durant les périodes de faible drainage, et spatiale-

ment de la tête de ruisseau vers l'exutoire. Les variations saisonnières des teneurs en nitrate dans la rivière du bassin versant de Kerrien sont donc contrôlées par des processus de mélange entre un compartiment de nappe de versant (situé à l'amont et à mi-versant du bassin) et des processus de dénitrification dans la zone humide de fond de versant, dont la part relative évolue dans le temps et dans l'espace.

L'approche de modélisation spatialisée nous a permis plus spécifiquement d'analyser la sensibilité des flux d'eau et de nitrate à différents paramètres. Les résultats du modèle hydrodynamique ont montré que les flux d'eau dans les bassins versants sont contraints par la distribution spatiale des propriétés hydrodynamiques du milieu plus que par la géométrie des réservoirs. Les mesures géophysiques ont permis de contraindre fortement les dimensions des réservoirs et de tester ce paramètre dans une gamme d'épaisseur réaliste. Par ailleurs, la forte sensibilité des flux d'eau aux propriétés hydrodynamiques du milieu est induite par la large gamme de variation de ce paramètre de l'amont à l'aval des bassins. Le modèle de transport a permis de renforcer les hypothèses proposées pour expliquer les différents types de variations saisonnières des teneurs en nitrate dans les rivières. L'influence d'un gradient de concentration vertical dans la nappe d'altérite et de la dénitrification dans les zones humides de fond de versant sur le type de cycle saisonnier a été établie. Néanmoins, les hypothèses du modèle de transport n'expliquent pas la totalité des variations saisonnières des concentrations en nitrate, l'amplitude simulée restant dans les deux cas très inférieure à l'amplitude observée. L'application du modèle a permis d'analyser la réponse de la nappe à des modifications de concentration de la recharge. Il en résulte des temps de mise à l'équilibre de la nappe relativement longs, largement supérieurs à l'année, et d'autant plus longs que les conductivités hydrauliques sont faibles. Ces résultats ont confirmé la dynamique plus marquée du bassin versant de Kerrien par rapport au bassin versant de Kerbernez. Rappelons que ces temps concernent la réponse de la nappe d'altérite, mais que les temps de réponse du bassin versant sont fonction des divers types d'écoulements, notamment dans la zone non saturée et dans les fractures et fissures du socle granitique.

Le modèle de transport a été construit avec des hypothèses simplificatrices, en terme de distribution spatiale des paramètres hydrodynamiques et de délimitation des domaines de concentrations. Ce travail de modélisation débouche sur des perspectives de court terme, permettant une amélioration de la qualité des résultats :

1. une étude d'incertitude doit être menée sur les données (conductivité hydraulique, concentrations, modèle d'inversion géophysique...) pour définir l'impact de la variation de ces paramètres sur les résultats du modèle. De même, une étude de sensibilité des résul-

tats aux paramètres estimés doit être effectuée, notamment les variations de valeurs de dispersivité par rapport à la taille des mailles du modèle.

2. les conditions aux limites doivent être testées : la condition aux limites de flux nul entre les deux bassins est-elle hydrologiquement satisfaisante ? des échanges latéraux permettraient-ils d'envisager une amélioration de la simulation des écoulements de surface ? comment prendre en compte les flux souterrains provenant des fissures du socle ?

La principale conclusion de ce travail consiste à dire que les cycles saisonniers et évolutions inter-annuelles des teneurs en nitrate dans les rivières des bassins versants sont contrôlés par la combinaison des propriétés physiques de l'aquifère, des propriétés chimiques de la nappe et l'histoire agronomique des bassins. Cette conclusion générale rejoint celles de nombreux autres auteurs (Ohte et al., 2003; Schiff et al., 2002) dont les travaux récents ont montré les relations entre l'état et la réponse des systèmes.

Considérant pour les bassins versants armoricains, des temps de transfert de l'ordre de la dizaine d'année, cette conclusion implique que l'occupation actuelle du sol peut ne pas refléter l'état de contamination des bassins versants. Les bassins versants peuvent être considérés comme des systèmes marqués par de fortes inerties, emmagasinant un signal d'entrée et ne donnant réponse à ce signal qu'après plusieurs années. C'est dans ce contexte qu'est né l'Observatoire de Recherche en Environnement "AgrHyS, temps de réponse dans les agro-hydrosystèmes", dans lequel sont inclus, entre autres les bassins versants de Kerbernez et Kerrien. Le problème du temps de réponse des flux hydrogéochimiques aux forçages anthropiques et climatiques, au sein des agro-hydrosystèmes, est la question centrale de cet observatoire.

Enjeux : perspectives de recherche et de développement

L'ensemble de ces conclusions conduit à un certain nombre de perspectives scientifiques et de développement. Une question restée en suspens à la suite de ce travail concerne l'origine de la différence physique entre les deux bassins versants. Nous avons pu mettre en évidence ces différences, en comprendre en partie les conséquences sur les flux d'eau et de solutés, mais nous n'avons pu déterminer l'origine de ces différences. Dans un premier temps, nous pouvons envisager quelques pistes de recherche.

Une caractérisation détaillée de la variabilité spatiale des propriétés hydrodynamiques peut être envisagée. Dans le cadre du travail de thèse, des essais de chocs hydrauliques, des essais de pompage et des mesures de conductivité hydraulique et teneur en eau par RMP ont été réalisées. Pour le bassin de Kerbernez, les essais de chocs hydrauliques ont été concluants, ceci

étant dû au fait que la réponse de la nappe à l'impulsion n'était pas trop rapide. En revanche, les essais de chocs hydrauliques réalisés sur le bassin de Kerrien n'ont pas permis d'acquérir une information fiable sur la conductivité hydraulique, ceci étant dû à la réponse trop instantanée de la nappe. De plus, la réalisation et l'interprétation des essais de pompage s'est avérée délicate car l'ensemble de l'aquifère ne parvenait pas être sollicité par le pompage dans des piézomètres crépinés sur une faible hauteur. Quant à la méthode RMP, elle est actuellement en phase de calage. Afin de mieux caractériser les propriétés hydrodynamiques de l'altérite, nous proposons de procéder à la réalisation de piézomètres supplémentaires à l'amont et à l'aval de chaque bassin, crépinés sur 80% de la puissance de l'aquifère. Nos connaissances actuelles nous font nous orienter vers un essai de longue durée et de faible débit pour obtenir un régime d'écoulement stabilisé. Des diagraphies (γ ray, conductivité électrique et température) permettraient de localiser les arrivées d'eau et éventuels contrastes de degré d'altération.

La détermination de l'âge des eaux souterraines pourrait apporter une information complémentaire sur les chemins de l'eau dans les bassins et sur la distribution spatiale des vitesses de circulation. De plus, la distribution des teneurs en nitrate dans les bassins versants pourrait être mise en relation avec l'âge des eaux souterraines. La relation entre âge et teneurs en nitrate des eaux souterraines permettrait d'appuyer l'idée selon laquelle les bassins versants peuvent être en "état de concentration" (*state of increasing nitrate stock*) ou en "état de dilution" (*state of decreasing nitrate stock*) par rapport à une recharge actuelle. Cette perspective de recherche entre dans le cadre de la thèse de Virginie Ayraud, débutée en décembre 2002 en partenariat avec l'université de Rennes 1, le BRGM et l'université de Bretagne Occidentale. L'objectif est de mettre au point une méthodologie de datation des eaux souterraines en milieu fracturé, notamment par analyse des CFC.

La caractérisation des mécanismes d'érosion chimique des bassins versants pourrait enfin être poursuivie. Nous avons pu montrer par la méthode des bilans d'éléments que l'intensité des processus ne semblait pas significativement différente entre les deux bassins. Néanmoins, une connaissance approfondie des processus contrôlant les exportations de cations doit être acquise : quelle est la part des échanges cationiques sur les phases minérales, quelles en sont les conséquences sur les propriétés physiques et chimiques du sol ? Les différentes phases minérales impliquées dans les processus d'érosion pourraient être caractérisées par le biais de l'étude des rapports isotopiques du strontium dans les eaux de nappe, rivière, lessivages de sols et minéraux constitutifs de la roche.

Les trois perspectives de recherche proposées devraient permettre de mieux caractériser et comprendre les différences de milieu physique entre les deux bassins. Des mesures géophysiques complémentaires permettraient également de mieux caractériser les intensités d'altération (teneur en argile, épaisseur du manteau d'altération).

Enfin, afin de comprendre l'origine des différences entre les deux bassins, il pourrait être intéressant de compléter nos connaissances par une étude géomorphologique. En effet, nous avons montré les conséquences des différences de gradients hydrauliques et topographiques sur la dynamique des bassins versants. La question de l'acquisition de ces différents reliefs n'a pas été évoquée.

Les résultats de ce travail de thèse ont confirmé le fait que les bassins versants sur socle cristallin sont caractérisés, en dépit de leurs faibles superficies, par des temps de transfert des nitrates pouvant être supérieurs à une dizaine d'année.

Une première approche d'analyse du temps de réponse de la nappe a été amorcée dans le cadre de ce travail de thèse. L'analyse du temps d'atténuation du signal d'entrée dans la zone non-saturée permettrait de mieux contraindre les modèles. Cette perspective concerne l'étude des processus de recharge de la nappe. Ces questions seront abordées dans le cadre de la thèse de Cédric Legout, débutée en janvier 2003, dans l'équipe Sol-Eau de l'UMR INRA-ENSA Sol Agronomie et Spatialisation de Rennes. Inclure un module de transfert et de transformation d'azote dans la zone non-saturée permettrait de mieux caractériser la dynamique de la réponse de la nappe à des changements de concentrations de la recharge.

En terme de développement, les enjeux sont importants car si les excédents azotés ne diminuent pas fortement, il sera difficile voire impossible de satisfaire en 2015 à la notion de bon état évoquée dans la nouvelle Directive Cadre sur l'Eau. En effet, nos résultats ont montré que le niveau de concentration actuel des bassins versants pouvait ne pas refléter l'occupation actuelle du sol. Dans le cadre de suivi de bassins versants, ces résultats impliquent de mesurer conjointement les teneurs en nitrate dans les rivières et dans la nappe, principalement au niveau du toit de la nappe, pour prendre en compte les évolutions récentes des conditions de recharge. Les évolutions contrastées ou non des eaux superficielles et souterraines apporteraient des éléments de compréhension sur l'état de contamination du bassin versant.

L'exemple du bassin versant de Kerrien a montré que l'existence d'une zone humide d'extension relativement importante n'implique pas forcément de diminution marquée des teneurs en nitrate dans la rivière. Les zones humides ont pour effet d'augmenter l'amplitude de variation du cycle saisonnier, mais la signature chimique de la rivière reste en majeure partie

contrôlée par la nappe de versant, fortement concentrée en nitrate.

Pour finir, des simulations de scénarios doivent être poursuivies pour mieux caractériser la variabilité spatiale et temporelle de la réponse de la nappe, notamment dans le cadre de politiques agricoles futures. Les collaborations entre les organismes de recherche et de développement doivent aboutir à la définition précise des scénarios d'évolution des pratiques agricoles. En ce sens, l'existence de sites d'étude hautement instrumentés et des observatoires de recherche contribuent à enrichir le réseau de données disponibles.-

Bibliographie

- S. Abiven. Le problème du nitrate est-il soluble dans l'eau de pluie : mise en relation des pratiques agricoles et des concentrations en nitrate à l'exutoire de petits bassins versants élémentaires. Mémoire de fin d'études, Ecole Supérieure d'Agriculture d'Angers, 2000.
- T.M. Addiscott and N.A. Mirza. Modelling contaminant transport at catchment or regional scale. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 67 :211–221, 1998.
- AFNOR. *La Qualité de L'eau : Éléments Majeurs, Autres Éléments et Composés Minéraux*, volume 3. 1999.
- V. Alard, C. Béranger, and M. Journet Éds. *A la Recherche D'une Agriculture Durable. Etude de Systèmes Herbagers Economes En Bretagne*. 2002.
- S. J. Altman and R.R. Parizek. Dilution of non-point source nitrate in groundwater. *Journal of Environmental Quality*, 24 :707–718, 1995.
- B. Ambroise. *La Dynamique Du Cycle de L'eau Dans un Bassin Versant : Processus, Facteurs, Modèles*. Bucarest, 2ème edition, 1999.
- B. Ambroise, J. Freer, and K. Beven. Application of a generalized TOPMODEL to the Small Ringelbach Catchment, Vosges, France. *Water Resources Research*, 32(7) :2147–2159, 1996.
- P. Ambus and R. Lowrance. Comparison of denitrification in two riparian soils. *Soil Science of America Journal*, 55(4) :994–997, 1991.
- P. Arousseau. Les flux d'azote et de phosphore des bassins versants de la Rade de Brest. Comparaison avec la Bretagne. *Océanis, Revue de l'Institut Océanographique (sous presse)*, 2003.
- V. Beaujouan. *Modélisation Des Transferts D'eau et D'azote Dans Les Sols et Les Nappes. Développement D'un Modèle Conceptuel Distribué. Applications À Des Petits Bassins Versants Agricoles*. PhD thesis, Ecole Nationale Supérieure d'Agronomie de Rennes, Rennes. 210 p., 2001.

- V. Beaujouan, P. Durand, and L. Ruiz. Modelling the effect of the spatial distribution of agricultural practices on nitrogen fluxes in rural catchments. *Ecological Modelling*, 137(1) : 93–105, 2001.
- F. Béhenec, B. Hallégouët, and D. Thiéblemont. *Carte Géologique de la France À 1/50000*. 1999. avec la collaboration de C. Guerrot, A. Cocherie, A. Carn.
- C. Berka, H. Schreier, and K. Hall. Linking water quality with agricultural intensification in a rural watershed. *Water, Air and Soil Pollution*, 127 :389–401, 2001.
- C. Betton, B.W. Webb, and D.E. Walling. Recent trends in NO₃-N concentration and loads in british rivers. *Sediment and Stream Water Quality in a Changing Environment : Trends and Explanation (Proceedings of the Vienna Symposium, August 1991)*, (203) :169–180, 1991.
- K.J. Beven and M.J. Kirkby. A physically based variable contributing area model of basin hydrology. *Hydrological Sciences Bulletin*, 24(1) :43–69, 1979.
- J. Bidois. *Aménagement de Zones Humides Ripariennes Pour la Reconquête de la Qualité Des Eaux : Expérimentation et Modélisation*. PhD thesis, Université de Rennes 1, Rennes. 214 p., 1999.
- J.K. Böhlke and J.M. Denver. Combined use of groundwater dating, chemical and isotopic analyses to resolve the history and fate of nitrate contamination in two agricultural watersheds, Atlantic Coastal Plain, Maryland. *Water Resources Research*, 31(9) :2319–2339, 1995.
- P. Bordenave, P. Serrand, T. Biotteau, and F. Oehler. Bassin versant de la Fontaine du Theil à St Léger (35). Volet nutriment : Azote-phosphore. Technical report, Rapport d'étape du CEMAGREF dans le cadre de la convention AGPM Technique-Cemagref, 2001.
- M. Bouhnik-LeCoz, P. Petitjean, and E. Serrat. Validation d'un protocole permettant le dosage simultané des cations majeurs et traces dans les eaux douces naturelles par ICP-MS. Technical Report 1, Cahiers Techniques de Géosciences Rennes - Université de Rennes 1, 2000.
- H. Bouwer and R.C. Rice. A slug test for determining hydraulic conductivity of unconfined aquifers with completely or partially penetrating wells. *Water Resources Research*, 12(3) : 423–428, 1976.

- N. Brault. *Ressources Du Sous-Sol et Environnement En Bretagne. Genèse, Géométrie et Propriétés de Différents Types D'aquifères*. PhD thesis, Université de Rennes 1, Rennes. 190 p., 2002.
- D.A. Burns, R.P. Hooper, J.J. McDonnell, J.E. Freer, C. Kendall, and K. Beven. Base cation concentrations in subsurface flow from a forested hillslope : the role of flushing frequency. *Water Resources Research*, 34(12) :3535–3544, 1998.
- I.GI. Burns. A model for predicting the redistribution of salts applied to fallow soils after excess rainfall or evaporation. *Journal of Soil Science*, 25(2) :165–178, 1974.
- T.P. Burt and B.P. Arkell. Temporal and spatial patterns of nitrate losses from an agricultural catchment. *Soil Use and Management*, 3(4) :138–142, 1987.
- T.P. Burt, B.P. Arkell, S.T. Trudgill, and D.E. Walling. Stream nitrate levels in a small catchment in south west england over a period of 15 years. *Hydrological Processes*, 2 : 267–284, 1988.
- C. Cann. Evolution de l'agriculture et de sa pression polluante sur le bassin et en Bretagne. In C. Cheverry, editor, *Agriculture Intensive et Qualité Des Eaux*, pages 25–39. INRA edition, 1998.
- N. Carlier. *Vers Une Modélisation Hydrologique Adaptée À L'évaluation Des Pollutions Diffuses : Prise En Compte Du Réseau Anthropique. Application Au Bassin Versant Du Naizin (Morbihan)*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie - Paris 6, Paris. 381 p., 1998.
- M.M. Chartier. Nouvelles remarques sur l'hydrologie du Châtillonnais. *Bull.All.géog.Franc.*, 406-407 :519–528, 1973.
- J. Chen, H.S. Wheater, and M.J. Lees. Identification of processes affecting stream chloride response in the Hafren Catchment, Mid-Wales. *Journal of Hydrology*, 264 :12–33, 2002.
- N. Christophersen and R. Hooper. Multivariate analysis of stream water chemical data : The use of principal components analysis for the end-member mixing problem. *Water Resources Research*, 28(1) :99–107, 1992.
- J-C. Clément, G. Pinay, and P. Marmonier. Seasonal dynamics of denitrification along topohydrosequences in three different riparian wetlands. *Journal of Environmental Quality*, 31 : 1025–1037, 2002.

- J.C. Clément, L. Aquilina, O. Bour, K. Plaine, T.P. Burt, and G. Pinay. Hydrological flowpaths and nitrate removal rates within a riparian floodplain along a fourth-order stream in Brittany (France). *Hydrological Processes*, 17 :1177–1195, 2003.
- COMIFER. *Calcul de la Fertilisation Azotée Des Cultures Annuelles*. Comifer, 1996.
- C. Conan. *Modélisation Des Transferts D'eau et de Polluants (Nitrate et Métaux Lourds) Dans Les Eaux de Surface et Les Eaux Souterraines de Trois Bassins Versants Européens*. PhD thesis, Université de Paris VI, Paris. 209 p., 2003.
- C.M. Cosandey. *Recherche sur Les Bilans de L'eau Dans L'ouest Du Massif Armoricain*. PhD thesis, Université de Paris-Sorbonne, Paris. 513 p., 1983.
- I.F. Creed and L.E. Band. Export of nitrogen from catchments within a temperate forest : Evidence for a unifying mechanism regulated by variable source area dynamics. *Water Resources Research*, 34(11) :3105–3120, 1998.
- P. Curmi, P. Durand, C. Gascuel-Oudou, P. Mérot, C. Walter, and A. Taha. Hydromorphic soils, hydrology and water quality : Spatial distribution and functional modelling at different scales. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 50 :127–142, 1998.
- D.B. Davies. The nitrate issue in england and wales. *Soil Use and Management*, 16 :142–144, 2000.
- D. Deny, M. Mariotti, J.C. Muller, M. Grably, M. Mary, and B. Nicolardot. Utilisation conjointe de la lysimétrie et des techniques de marquage isotopique pour étudier de l'azote des sols cultivés. *C.R. Acad. Agric.*, 81 :131–144, 1995.
- K.J. Devito, D. Fitzgerald, A.R. Hill, and R. Aravena. Nitrate dynamics in relation to lithology and hydrologic flow path in a river riparian zone. *Journal of Environmental Quality*, 29 : 1075–1084, 2000.
- D.R. DeWalle and T.D. Davies. Seasonal variations in acid-neutralizing capacity in 13 northeast united states headwater streams. *Water Resources Research*, 33(4) :801–807, 1997.
- A. Dia, G. Gruau, G. Olivié-Lauquet, C. Riou, J. Molénat, and P. Curmi. The distribution of rare earth elements in groundwaters : Assessing the role of source-rock composition, redox changes and colloidal particles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(24) :4131–4151, 2000.
- A. Dupuy. *Simulation de la contamination diffuse des eaux souterraines par les nitrates à l'échelle du bassin versant*. PhD thesis, Thèse de l'Université de Poitiers, Poitiers. 240 p., 1997.

- P. Durand and J.L. Juan-Torres. Solute transfer in agricultural catchments : the interest and limits of mixing models. *Journal of Hydrology*, 181 :1–22, 1996.
- C. Feijoo, A. Giorgi, M.E. Garcia, and F. Momo. Temporal and spatial variability in streams of a pampean basin. *Hydrobiologia*, 394 :41–52, 1999.
- G. Girard, G. Morin, and R. Charbonneau. Modèle précipitations-débits à discrétisation spatiale. *Cah. ORSTOM, Sér. Hydrol.*, 9(4) :35–52, 1972.
- K. Goulding. Nitrate leaching from arable and horticultural land. *Soil Use and Mangement*, 16 :145–151, 2000.
- G. Gruau, P. Petitjean, J. Molénat, O. Héning, and A. Dia. Temporal variability of dissolved organic carbon in a wetland-stream system : Interactions between biogeochemical and hydrological processes. *Biogeochemistry (en préparation)*, 2003.
- L.A. Haskin, M.A. Haskin, F.A. Frey, and T.R. Wildeman. *Origin and Distribution of the Elements*, volume 30, chapter Relative and absolute terrestrial abundances of the rare earths, pages 889–912. Intern. Ser. Monograph Earth Sci., ahrens l.h. edition, 1968.
- A.R. Hill. Nitrate removal in stream riparian zones. *Journal of Environmental Quality*, 25 : 743–755, 1996.
- J.M. Holloway and R.A. Dahlgren. Seasonal and event-scale variations in solute chemistry for four sierra nevada catchments. *Journal of Hydrology*, 250 :106–121, 2001.
- M. Honisch, C. Hellmeier, and K. Weiss. Response of surface and subsurface water quality to land use changes. *Geoderma*, 105 :277–298, 2002.
- P.S. Hooda, M. Moynagh, I.F. Svoboda, M. Thurlow, M. Stewart, M. Thomson, and H.A. Anderson. Streamwater nitrate concentrations in six agricultural catchments in Scotland. *The Science of the Total Environment*, 201 :63–78, 1997.
- G.M. Hornberger, K.E. Bencala, and D.M. Knight. Hydrological controls on dissolved organic carbon during snowmelt in the snake river near Montezuma, Colorado. *Biogeochemistry*, 25 :147–165, 1994.
- A. Jenkins, N.E. Peters, and A. Rodhe. Hydrology. In B. Moldan and J. Cerny, editors, *Biogeochemistry of Small Catchments : A Tool for Environmental Research*, page 419. John Wiley and Sons, 1994.

- N.M. Johnson, G.E. Likens, F.H. Borman, D.W. Fisher, and R.S. Pierce. A working model for the variation in stream chemistry at the hubbard brook experimental forest, new hampshire. *WRR*, 5(6) :1353–1363, 1969.
- M.T. Koterba, F.D. Wilde, and W.W. Lapham. Ground-water data collection protocols and procedures for the national water quality assessment program : Collection and documentation of water quality samples and related data. Technical report, U.S. Geological Survey, 1995.
- M. Lamandé. *Effets de L'Interaction Des Pratiques Culturelles et Des Communautés Lombriciennes sur la Structure Du Sol et Son Fonctionnement Hydrique*. PhD thesis, Ecole Nationale Supérieure Agronomique de Rennes, Rennes. 125 p., 2003.
- F. Lasserre. *Conception et Intégration Dans un Système D'Information Géographique D'un Modèle de Transport Des Nitrates Dans Les Aquifères Libres. Application sur Deux Bassins Hydrogéologiques de la Région Poitou-Charentes*. PhD thesis, Université de Poitiers, Poitiers. 164 p., 1999.
- F. Lasserre, M. Razack, and O. Banton. A GIS-linked model for the assessment of nitrate contamination in groundwater. *Journal of Hydrology*, 224 :81–90, 1999.
- Owens L.B., Edwards W.M., and Keuren R.W. Nitrate levels in shallow groundwater under pastures receiving ammonium nitrate or slow-release nitrogen fertilizer. *Journal of Environmental Quality*, 21 :607–613, 1991.
- A. Legchenko, J-M Baltassat, A. Bobachev, C. Martin, H. Robain, and J-M. Vouillamoz. Magnetic resonance sounding application at a catchment scale. (*accepted for publication in Ground Water*), (xx), 2003.
- K. Loppion. Influence de la contribution souterraine et du réservoir fissuré sur la chimie des écoulements de surface : Exemple des bassins versants des rivières de Morlaix (29). Master's thesis, 2001.
- A. Mariotti. Nitrate : un polluant de longue durée. *Pour la Science*, 249 :60–65, 1998.
- G. Marjolet, A. Artur, and M. Freslon. Périmètres de protection des captages d'eau souterraine dans le massif armoricain. Effets sur la qualité des eaux. In Galway. Department of Hydrology, National University of Ireland, editor, *Celtic Water in a European Framework : Pointing The Way to Quality*, pages 223–232, National University of Ireland, Galway, 2002.

- M.G. McDonalds and A.W. Harbaugh. A modular three-dimensional finite-difference groundwater flow model. *Doc. Tech. USGeological Survey*, 1988.
- P. Mérot, H. Squividant, P. Aourousseau, M. Hefting, T. Burt, V. Maitre, M. Kruk, A. Butturini, C. Thenail, and V. Viaud. Testing a climato-topographic index for predicting wetlands distribution along an european climate gradient. *Ecological Modelling*, 163(1-2) :51–71, 2003.
- J. Michelin. *Dénitrification Naturelle En Champagne Crayeuse : Rôle Des Zones Humides. Approche À L'échelle D'un Petit Bassin Versant*. PhD thesis, Institut National Agronomique Paris-Grignon. 100 p, 2001.
- E. Modica, H.T. Buxton, and L.N. Plummer. Evaluating the source and residence times of groundwater seepage to streams, new jersey coastal plain. *Water Resources Research*, 34 (11) :2797–2810, 1998.
- J. Molénat. *Rôle de la nappe sur les transferts d'eau et de nitrate dans un bassin versant agricole. Etude expérimentale et modélisation*. PhD thesis, Thèse de l'Université de Rennes 1, Rennes. 272 p., 1999.
- J. Molénat, P. Davy, C. Gascuel-Oudou, and P. Durand. Study of three subsurface hydrologic systems based on spectral and cross-spectral analysis of time series. *Journal of Hydrology*, 222 :152–164, 1999.
- J. Molénat, P. Durand, C. Gascuel-Oudou, P. Davy, and G. Gruau. Mechanisms of nitrate transfer from soils to stream in an agricultural watershed of french Brittany. *Water, Air and Soil Pollution*, 133 :161–183, 2002.
- J. Molénat and C. Gascuel-Oudou. Modelling flow and nitrate transport in groundwater for the prediction of water travel times and of consequences of land use evolution on water quality. *Hydrological Processes*, 16 :479–492, 2002.
- J. Molénat, C. Gascuel-Oudou, P. Davy, and P. Durand. Characterising and modeling shallow groundwater surface variations in a western france catchment underlain by cristalline bedrock. *Submitted to Hydrological Processes*, 2003.
- J.-P. Montoroi, H. Robain, M. Schmutz, C. Martin, J. Molenat, and L. Ruiz. Analyse d'un réseau piézométrique par imagerie électrique multi-électrodes (bassin versant de Kerbernez, Bretagne). In INRA, editor, *GEOF CAN Géophysique Des Sols et Des Formations Superficielles*, pages 47–50, 2001.

- P.J. Mulholland and W.R. Hill. Seasonal patterns in streamwater nutrient and dissolved organic carbon concentrations : Separating catchment flow path and in-stream effects. *Water Resources Research*, 33(6) :1297–1306, 1997.
- P.S. Murdoch and J.L. Stoddard. The role of nitrate in the acidification of streams in the Catskill mountains of New York. *Water Resources Research*, 28(10) :2707–2720, 1992.
- M. Neill. Nitrate concentrations in river waters in the south-east of Ireland and their relationship with agricultural practice. *Water Resources Research*, 23(11) :1339–1355, 1989.
- J-M Nicolas. Caractéristiques pédologiques d'un bassin versant et transferts du nitrate dans les eaux. Master's thesis, Ecole Supérieure Agronomique de Rennes, 1991.
- N. Ohte, N. Tokuchi, M. Katsuyama, S. Hobara, Y. Asano, and K. Koba. Episodic increases in nitrate concentrations in streamwater due to the partial dieback of a pine forest in Japan : Runoff generation processes control seasonality. *Hydrological Processes*, 17 :237–249, 2003.
- H. Pauwels, W. Kloppmann, J-C. Foucher, A. Martelat, and V. Fritsche. Field tracer test for denitrification in a pyrite-bearing schist aquifer. *Applied Geochemistry*, 13(6) :767–778, 1998.
- J. Petry, C. Soulsby, I.A. Malcolm, and A.F. Youngson. Hydrological controls on nutrient concentrations and fluxes in agricultural catchments. *The Science of the Total Environment*, 294 :95–110, 2002.
- H.B. Pionke, W.J. Gburek, R.R. Schnabel, A.N. Sharpley, and G.F. Elwinger. Seasonal flow, nutrient concentrations and loading patterns in stream flow draining an agricultural hill-land watershed. *Journal of Hydrology*, 220 :62–73, 1999.
- H.B. Pionke and J.B. Urban. Effect of agricultural land use on ground-water quality in a small pennsylvania watershed. *Ground Water*, 23(1) :68–80, 1985.
- L.J. Puckett and T.K. Cowdery. Transport and fate of nitrate in a glacial outwash aquifer in relation to groundwater age, land use practices, and redox processes. *Journal of Environmental Quality*, 31 :782–796, 2002.
- S. Recous, B. Nicolardot, and J.-C. Simon. Le cycle de l'azote dans les sols et la qualité des eaux souterraines. In INRA, editor, *L'eau Dans L'espace Rural : Production Végétale et Qualité de L'eau*, pages 193–215. Universités Francophones, 1997.
- B. Reynolds and A. Edwards. Factors influencing dissolved nitrogen concentrations and loadings in upland streams of the UK. *Agricultural Water Management*, 27 :181–202, 1995.

- B. Reynolds, B.A. Emmett, and C. Woods. Variations in streamwater nitrate concentrations and nitrogen budgets over 10 years in a headwater catchment in mid-wales. *Journal of Hydrology*, 136 :155–175, 1992.
- C. Riou. *Géochimie Des Terres Rares et Des Éléments Traces Associés Dans Les Nappes et L'eau Des Sols Hydromorphes. Application Au Traçage Hydrologique*. PhD thesis, Thèse de l'Université de Rennes 1, Rennes. 293 p., 1999.
- L. Ruiz, S. Abiven, P. Durand, C. Martin, F. Vertès, and V. Beaujouan. Effect on nitrate concentration in stream water of agricultural practices in six small catchments in Brittany : I. Annual nitrogen budgets. *Hydrology and Earth System Sciences*, 6(3) :497–505, 2002a.
- L. Ruiz, S. Abiven, C. Martin, P. Durand, V. Beaujouan, and J. Molénat. Effect on nitrate concentration in stream water of agricultural practices in six small catchments in Brittany : II. Temporal variations and mixing processes. *Hydrology and Earth System Sciences*, 6(3) : 507–513, 2002b.
- SAGE-Vilaine. Commission locale de l'Eau, projet de schéma de gestion et D'Aménagement des eaux de la vilaine (ATLAS). 2001.
- S.L. Schiff, K.J. Devito, R.J. Elgood, P.M. McCrindle, J. Spoelstra, and P. Dillon. Two adjacent forested catchments : Dramatically different NO₃- export. *Water Resources Research*, 38(12) :28–1 – 28–13, 2002.
- R.R. Schnabel, J.B. Urban, and W.J. Gburek. Hydrologic controls in nitrate, sulfate, and chloride concentrations. *Journal of Environmental Quality*, 22 :589–596, 1993.
- EM Shaw. *Hydrology in Practice*. Chapman and Hall Ltd, London, UK, 1994.
- J.G. Slack and D.N. Williams. Long term trends in essex river water nitrates and hardness. *Aqua*, 2 :77–78, 1985.
- L. Somlette. *Contribution à l'étude hydrogéologique de la distribution et du devenir des nitrates dans les nappes de fissures, de l'échelle du périmètre expérimental à celle du bassin versant côtier. Conséquences sur les ressources en eaux et la protection du littoral en Bretagne*. PhD thesis, Thèse de l'Université de Bretagne Occidentale, Brest. 340 p., 1998.
- T.R. Steinheimer and K.D. Scoggin. Agricultural chemical movement through a field-size watershed in iowa : Surface hydrology and distribution of nitrate in groundwater. *Environmental Science and Technology*, 32(8) :1039–1047, 1998.

- P.A. Stevens, T.G. Williams, D.A. Norris, and A.P. Rowland. Dissolved inorganic nitrogen budgets for a forested catchment at Beddgelert, North Wales. *Environmental Pollution*, 80 : 1–8, 1993.
- D. Thiery. Logiciel MARTHE. Modélisation d’Aquifère par un maillage rectangulaire en régime transitoire pour un calcul hydrodynamique des écoulements. *Version 4.3. R32210 EAU 4S90, BRGM, Orléans*, 1990.
- F. Touchard. *Caractérisation hydrogéologique d’un aquifère en socle fracturé : site de Ploëmeur (Morbihan)*. PhD thesis, Université de Rennes 1, Rennes, 271 p., 1999.
- S.T. Trudgill, T.P. Burt, A.L. Heathwaite, and B.P. Arkell. Soil nitrate sources and nitrate leaching losses, Slapton, South Devon. *Soil Use and Management*, 7(4) :200–206, 1991.
- J-M. Vouillamoz. *La Caractérisation Des Aquifères Par Une Méthode Non Invasive : Les Sondages Par Résonance Magnétique Protonique*. PhD thesis, Université d’Orsay, Paris. 315 p., 2003.
- C. Walter, R. Chaussod, D. Cluzeau, P. Curmi, V. Hallaire, T. Chauvet, C. Dambreville, C. Ferrant, S. Follain, C. Gascuel, C. Henault, A. Jaffrezic, G. Jarrige, M. Lamandé, B. Lemerrier, A. Mc Bratney, G. Peres, F. Vertès, and R. Viscarra-Rossel. *Caractérisation, Déterminisme et Surveillance de la Qualité Des Sols En Milieu Limoneux Acide*. INRA-ENSA Rennes-UMR Sol, Agronomie, Spatialisation - INRA Dijon-CMSE-Laboratoire de Microbiologie des Sols - CNRS-Université de Rennes 1 - UMR Ecobio, 2002.
- P. Watremez and H. Talbo. Typologie des bassins versants bretons. In IFREMER, editor, *Pollutions diffuses : du bassin versant au littoral - Actes de colloques*, volume 24, pages 210–219. 23, 24 septembre 1999 Saint-Brieuc, Ploufragan, 1999.
- BW Webb and DE Walling. Nitrate behaviour in streamflow from a grassland catchment in Devon, U.K. *Water Research*, 19(8) :1005–1016, 1985.
- M.J. Whelan and M.J. Kirkby. Predicting nitrate concentrations in small catchment streams. In Trudgill S.T., editor, *Solute Modelling in Catchment Systems*. 1995.
- PG Whitehead, EJ Wilson, and DA Butterfield. A semi-distributed integrated nitrogen model for multiple source assessment in catchments (INCA) : Part 1 model structure and process equations. *Science of the Total Environment*, 210/211 :547–558, 1998.

- P.J. Whitehead, P.J. Johnes, and D. Butterfield. Steady state and dynamic modelling of nitrogen in the river Kennet : Impacts of land use change since the 1930's. *The Science of the Total Environment*, 282/283 :417–434, 2002.
- Widiatmaka. *Analyse Structurale et Fonctionnement Hydrique D'un Système Pédologique Limoneux Acide sur Granite et sur Schiste Du Massif Armoricaïn, France*. PhD thesis, Ecole Nationale Supérieure Agronomique de Rennes, Rennes. 260 p., 1994.
- P.J.A. Withers and E.I. Lord. Agricultural nutrient inputs to rivers and groundwaters in the UK : Policy, environmental management and research needs. *The Science of the Total Environment*, 282-283 :9–24, 2002.
- H. Wittenberg and M. Sivapalan. Watershed groundwater balance estimation using streamflow recession analysis and baseflow separation. *Journal of Hydrology*, 219 :20–33, 1999.
- F. Worrall and T.P. Burt. The impact of land-use change on water quality at the catchment scale : The use of export coefficient and structural models. *Journal of Hydrology*, 221 :75–90, 1999.
- R. Wyns. Modélisation de la géométrie (altitude, épaisseur) des arènes granitiques du bassin versant lozérien de la Truyère (Lozère, massif-central). Technical Report R 40191, BRGM, 1998.
- C. Zheng and P. Wang. MT3D, a modular three-dimensional multispecies transport model for simulation of advection, dispersion and chemical reactions of contaminants in groundwater systems. Technical report, U.S. Environmental Protection Agency Robert S. Kerr Environmental Research Laboratory, 1990.

Annexe 1 : Effect on nitrate concentration in stream water of agricultural practices in small catchments in Brittany : I. Annual nitrogen budgets

Effect on nitrate concentration in stream water of agricultural practices in small catchments in Brittany :

I. Annual nitrogen budgets

L. Ruiz, S. Abiven, P. Durand, C. Martin, F. Vertès and V. Beaujouan

Institut National de la Recherche Agronomique, UMR Sol, Agronomie et Spatialisation, 4 rue de Stang Vihan, 29000 Quimper, France

Email for corresponding author: ruiz@rennes.inra.fr

Abstract

The hydrological and biogeochemical monitoring of catchments has become a common approach for studying the effect of the evolution of agricultural practices on water resources. In numerous studies, the catchment is used as a “mega-lysimeter” to calculate annual input-output budgets. However, the literature reflects two opposite interpretations of the trends of nitrate concentration in streamwater. For some authors, essentially in applied studies, the mean residence time of leached nitrate in shallow groundwater systems is much less than one year and river loads reflect annual land use while for others, nitrate is essentially transport limited, independent of soil nitrate supply in the short term and annual variations reflect changes in climatic conditions. This study tests the effect of agricultural land-use changes on inter-annual nitrate trends on stream water of six small adjacent catchments from 0.10 to 0.57 km² in area, on granite bedrock, at Kerbernez, in Western Brittany (France). Nitrate concentrations and loads in streamwater have been monitored for nine years (1992 to 2000) at the outlet of the catchments. An extensive survey of agricultural practices from 1993 to 1999 allowed assessment of the nitrogen available for leaching through nitrogen budgets. For such small catchments, year-to-year variations of nitrate leaching can be very important, even when considering the ‘memory effect’ of soil, while nitrate concentrations in streamwater appear relatively steady. No correlation was found between the calculated mean nitrate concentration of drainage water and the mean annual concentration in streams, which can even exhibit opposite trends in inter-annual variations. The climatic conditions do not affect the mean concentration in streamwater significantly. These results suggest that groundwater plays an important role in the control of streamwater nitrate concentration.

Keywords: nitrate, diffuse pollution, agricultural catchment, nitrogen budget, leaching, Kerbernez catchments.

Introduction

The intensification of agriculture is the main cause of the increase in nitrate concentration in many rivers in temperate countries over recent last decades. Comparisons of nitrogen concentrations in catchments covering very contrasted land uses showed a relationship between dominant land use and the mean nitrogen concentration in the stream: concentrations increased from woodland to grassland and arable land (Neill, 1989; Edwards *et al.*, 1990; Reynolds and Edwards 1995; Magdoff *et al.*, 1997).

The effect of various agricultural practices and nitrogen management is well documented at the plot or field scale, and many models simulate the nitrogen concentration of drainage water under various agricultural land uses, through a dynamic description of the soil-plant-atmosphere system

(Leonard *et al.*, 1987; Bradbury *et al.*, 1993; Brisson *et al.*, 1998) or through a simple nitrogen budget (Simon and Le Corre, 1992; Gaury, 1992; Chauvin *et al.*, 1997; Farruggia *et al.*, 1997). Catchments were used as “mega-lysimeters” to calculate annual input-output budgets and to predict nitrogen loads in streams by aggregation of nitrogen loads from fields. This assumes, often implicitly, that the hydrological and hydrochemical response time of the catchment stream to changes in agricultural practices is about one year (Burt and Arkell, 1987; Johnes, 1996; Ruiz *et al.*, 2002a). Although the amount and quality of the data collected and the methods of deriving drainage water concentration from agricultural practices vary widely from one study to another, acceptable relationships between the calculated concentration in drainage water and the

measured concentration in streams are frequently found (Gaury and Benoit, 1992; Johnes, 1996; Arousseau *et al.*, 1996; Billen *et al.*, 1998; Turpin *et al.*, 2000). However, the amount and quality of the data used for these studies and the methods of deriving drainage water concentrations from agriculture practices vary widely from one study to another. Differences have been attributed either to biotransformations during the transfer to the river or in the stream (Arousseau *et al.*, 1996; Ruiz *et al.*, 1999) or to the buffering effect of the soil through the turn over of organic matter (Mariotti, 1997; Worrall and Burt, 2001); the last named authors link the variations of nitrogen outputs to variations in grassland areas (i.e. organic storage). Another possible assumption is that nitrate may have a long residence time in a catchment due to hydrological processes. Evidence from isotopic studies (Bölke and Denver, 1995), from groundwater monitoring (Steinheimer *et al.*, 1998; Molénat *et al.*, 2002) or from fractal analysis of stream chloride and sodium (Kirchner *et al.*, 2000; Neal and Kirchner, 2000) suggests that even shallow groundwater may constitute an important reservoir for solutes. Thus, nitrate losses would be essentially transport-limited and stream concentration would be determined by a source little influenced by annual variations in the soil nitrate supply (Trudgill *et al.*, 1991) so that the annual mean concentration should be almost constant. However, some authors have observed that the annual concentration increases when the rainfall increases (Creed *et al.*, 1996; Creed and Band, 1998), which has been interpreted as a “flushing” of the N-rich upper layers of the soils.

This short review shows that, although the agricultural inputs of nitrogen can be related to streamwater concentrations on a regional scale, for large catchments and slowly varying systems, the quantitative link between the two may not be warranted on an annual basis. In the present study, agricultural practices and streamwater quality were monitored in a set of small agricultural catchments for several years. This paper focuses on the nitrogen budgets of the catchments on an annual basis, while the companion paper (Ruiz *et al.*, 2002b) discusses the hydrological processes inferred by the analysis of the seasonal variations of streamwater nitrate concentrations. This study also illustrates the large nitrogen fluxes involved in intensively farmed European regions; Brittany, where the catchments are located, is one of the main agricultural regions in Europe for dairy, pig and poultry production.

Study site

The Kerbernez site (Fig. 1), described by Vertès *et al.* (1996), covers an area of 1.28 km² in south-western Brittany (47° 35' N; 117° 52' E). Elevations range from 10 to 55 m a.s.l. The slopes are generally less than 7% but, locally, slopes steeper than 15% are observed. The different streams join the Odet river 10 kilometres before it flows into the Atlantic.

The climate is oceanic. Mean annual temperature is 11.4°C with a minimum of 6.1°C in January and a maximum of 17.6°C in July. The mean annual rainfall for the last decade was 1146 mm; it ranged from less than 900 mm (1991/1992 and 1996/1997) to more than 1400 mm (1993/1994 and

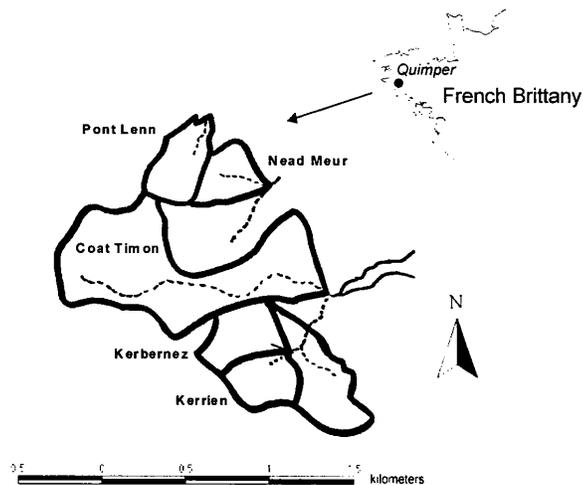


Fig 1. location map of the Kerbernez study site and of the different catchments

1994/1995). The rainiest seasons are autumn and winter. Mean annual Penman potential evapotranspiration (PET) is 616 mm.

The bedrock belongs to the same geological unit, leucogranodiorite of Plomelin (paleozoic, Béchennec and Hallégouët, 1999) but it cannot be considered as impervious, and some water is probably lost by deep percolation through rock fractures and fissures. The upper part of this granite is weathered to depths of 1 to more than 20 m (Montoroi *et al.*, 2001). Soils are mainly sandy loam (distric cambisol, FAO classification). The upper horizon (0–20cm) is very rich in organic matter (4.5 to 6%). The soil depth was surveyed throughout the site, and the average value is 0.8 m. Soils are well drained except in the relatively narrow bottomlands where hydromorphic soils are found.

Land use is predominantly agricultural (77%). The site is used by seven breeding farms, one of them owning 80% of the agricultural lands. Animals are mainly dairy cows and breeding sows. Grazed grasslands occupy about half the useable agricultural area. Most arable fields support alternately maize and cereals and are farmed intensively, including importation of pig slurry and cattle manure. Most of the grasslands (pure grass or grass/clover leys) are intensively grazed by dairy cows. The non-cultivated area is occupied by forest, roads or housing.

Material and methods

The catchment network consists of six first-order basins and one second order basin (Fig 1): Nead Meur (0.135 km²), Pont Lenn (0.117 km²), Coat Timon (0.57 km²), Le Puits (0.37 km²), Kerbernez (0.12 km²) and Kerrien (0.095 km²), the last two being subcatchments of Le Puits.

An automatic weather station located on the site records hourly rainfall and variables necessary to estimate daily PET from the Penman formula. Water has been sampled at the outlet of each catchment since 1991, two to four times a month, and analysed for nitrate by colourimetry. Samples collected during or just after a storm event were discarded to avoid any underestimation of base flow concentration. All outlets are equipped with V-notch weirs and stream water levels at outlets were measured at the time of sampling. Since 1997, the water level at the outlet of the Le Puits catchment has been recorded continuously by an automatic data logger. For the previous years, it was estimated with a simple rain/discharge linear store model. In the text, the mean annual streamwater nitrate concentration refers to a discharge-weighted mean.

The annual amount of drainage water is calculated for each catchment, using averaged soil depth and water retention capacity, with the model of Burns (Burns, 1974)

and results proved consistent with drainage volumes measured on the same site with lysimeters (Simon and Le Corre, 1996).

An extensive survey of agricultural practices was carried out on every field of the site to calculate agricultural nitrogen budgets. Data of cropping systems, amount of chemical fertilisers, amount and quality of slurry and manure inputs, proportion of legumes in grasslands, cattle grazing management and crop yields were collected from 1993 to 1999. Two types of budget were calculated. Firstly, a simple 'gross budget' was derived from the total annual inputs and outputs of nitrogen on soils considered as black boxes. A similar approach was developed by Benoit (1992) with the 'Bascule' model. Inputs are organic and chemical fertilisers and animal excreta during the grazing periods, while outputs are plant exportations and herbage intake by cows. This simple budget minimises the errors due to hypotheses on the internal cycle of nitrogen in soil. However, by neglecting the 'memory effect' of soils, it probably overestimates year-to-year variations of nitrogen excess. Secondly, a 'corrected budget' was calculated using the model proposed by COMIFER (1996), a decision-making tool for the evaluation of fertilisation requirements by crops. Parameterisation of the model is based on regional references (Chauvin *et al.*, 1997). The differences with the 'gross budget' are:

- Delayed effects of organic inputs as well as gaseous losses during spreading are taken into account. The proportions of N volatilised are 15% for pig slurry, 5% for cattle manure and 5% for animal returns during grazing. The proportions of N available during the first year, the second year and the third year are respectively 60%, 15% and 10% for pig slurry, 35%, 25% and 15% for cattle manure, and 60%, 15% and 10% for animal returns during grazing. Any N remaining is assumed to be immobilised permanently in stable soil organic matter.
- Long-term field experiments and lysimetric studies at the site showed that the annual amount of net N mineralisation from soil organic matter varied with land use (Simon and Le Corre, 1992), and corresponded to 90 kg N ha⁻¹ for maize, 50 kg N ha⁻¹ for cereals and a net immobilisation of 50 kg N ha⁻¹ for grassland. When grassland is ploughed, the mineralisation was assumed to reach 250 kg N ha⁻¹ for the current year and 100 kg N ha⁻¹ the following year (Vertès *et al.*, 2001).
- Symbiotic fixation, essentially due to white clover/ryegrass associations, where evaluated from the proportion of the legume, i.e. 30 kg N ha⁻¹ per ton of clover dry matter.
- Annual atmospheric deposition of nitrogen was fixed at 15 kg N ha⁻¹.

- An average value of 10 kg N ha⁻¹ lost by denitrification was assumed for agricultural soils (Hénin, 1980).

These budgets are a rough estimate of the nitrogen cycle in such agrosystems: a more precise assessment would require direct measurements or simulation with a dynamic crop and soil model. However, as a first approximation, the amount of N available for leaching is assumed to equal the excess N given by the budget (Vertès and Decau, 1992). Since the drainage amount was never below 400 mm yr⁻¹ during the study period, and the soil retention capacity is less than 200 mm, all the nitrogen potentially available for leaching was assumed to be leached during the current year.

Positive budgets were then aggregated in each catchment for all the fields, to give a mean amount of excess N at the catchment scale. Finally, the mean annual concentration of drainage water was calculated as the ratio of the total N available for leaching at the beginning of winter and the amount of drainage water in the following draining period (usually from October to April).

Results

The catchments show marked differences in terms of mean nitrate concentration in stream water, from 25 mg NO₃ l⁻¹ for Nead Meur to 76 mg NO₃ l⁻¹ for Kerbernez. However, for a given catchment, year-to-year variations are small, with coefficients of variation ranging between 6 and 13%. Figure 2 shows that the nitrate concentration in streamwater is independent of the annual amount of drainage water: even when the correlation seems significant, the gradient is very close to zero and neither dilution nor 'flushing' effect is apparent from this data set.

Considering the whole site, land use was constant throughout the seven years of the study. About 50% of the farm area is grassland, essentially temporary, and the area of white clover/ryegrass mixture increased from 5 to 10% during the period. Maize and cereals each cover about 25% of the farm area. Some other crops (field vegetables, rape, etc.) cover only a small part of the surface each year. Also, excess N for the whole site is relatively constant: from the 'gross budget', annual N excess is about 120 kg per hectare of useable farm area; inputs represent 240 kg N ha⁻¹, coming from mineral fertilisation (36%), animal returns (35%), slurry (17%) and manure (12%), while average plant export is 120 kg N ha⁻¹. In the 'corrected budget', N surplus is slightly greater (140 kg N ha⁻¹); total inputs represent 265 kg N ha⁻¹ of the useable farm area, 22% of it coming from delayed effects of organic fertilisers.

Beside this relative stability, large year-to-year variations in land use and nitrogen excess occur at the catchment scale,

as illustrated in Fig. 3 for the years 1995 and 1996. These variations are due mainly to crop rotations or grassland ploughing. Table 1 shows that the annual amount of nitrogen available for leaching as calculated with the 'corrected budget' is much more variable at the catchment scale than at the whole site scale.

Since the annual amount of drainage water is also highly variable (Table 1), the calculated values of mean nitrogen concentration in drainage water vary widely, from 10 to 130 mg NO₃ l⁻¹. For a given catchment, these concentrations exhibit large year-to-year variations, with coefficients of variation ranging between 25 and 70%.

Figure 4a shows the lack of correlation between the annual mean concentration of nitrate in stream water and that in drainage water, when the latter is calculated from 'gross budgets'. This figure also shows that nitrate concentrations in the streamwater vary much less than in the drainage water. This suggests that the variation of nitrate concentration in drainage water is buffered at the catchment scale. One reason for this buffering could be the 'memory effect' due to the immobilisation and mineralisation of soil organic matter. Figure 4b shows that calculating nitrate concentration of drainage water from a 'corrected budget', supposedly to account for delayed effects of organic inputs and N storage in grasslands, neither reduces the variability significantly nor improves the correlation with nitrate concentration in streamwater.

The trends of nitrate concentration in streamwater are compared to the concentration calculated from the 'corrected budget' for the six catchments throughout the study period (Fig. 5). Once again, the N concentration in drainage water appears more variable than that in the streamwater. Even exceptional annual increases in concentration in drainage water, due to either high N excess (generally induced by grassland ploughing) or a low amount of drainage, do not lead to any significant increase in streamwater nitrate concentration. Moreover, in two of the catchments, Kerbernez and Le Puits, the excess N increases over the period while the concentration in the stream decreases.

The results also show that, every year, nitrogen is stored in three of the catchments (Coat Timon, Pont Lenn, Kerrien) while Kerbernez seems to lose nitrogen. The N budgets of the other two catchments are roughly balanced, with storage in dry years and release in wet years. These observations must be treated with caution, owing to the uncertainty of the agricultural budgets and of the catchment water balance. However, this suggests that the discrepancy between input and output is not due to a systematic error or to a single sink process such as nitrogen retention by riparian zones.

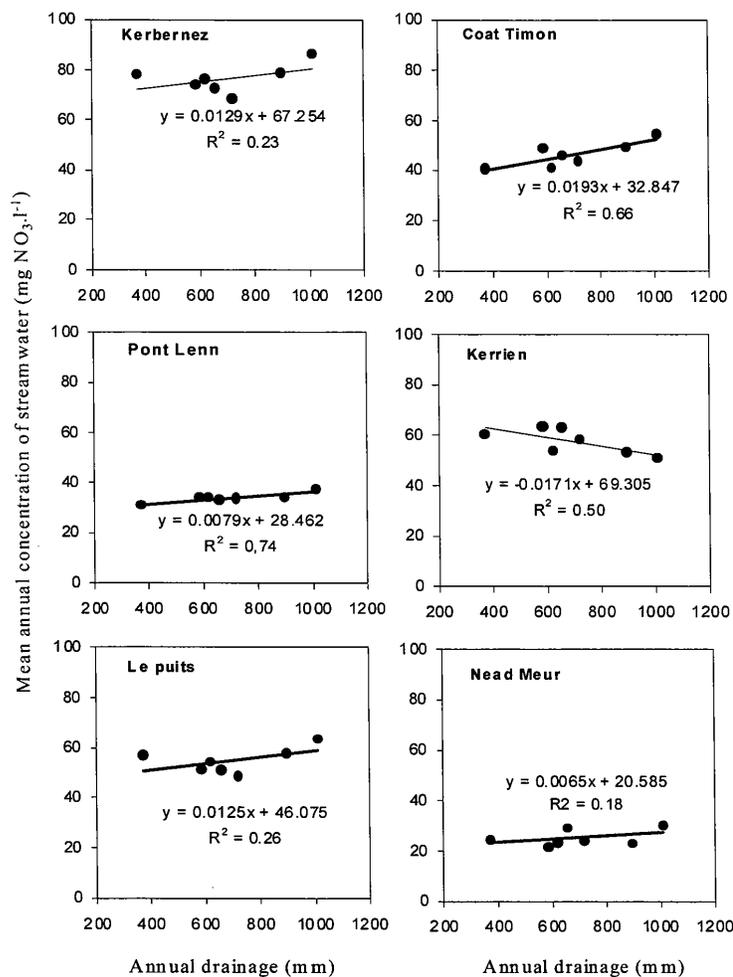


Fig 2. Nitrate concentration in streamwater (mg NO₃ l⁻¹) vs mean annual amount of drainage water (mm) for the six catchments.

Table 1. annual amount of N available for leaching as calculated from the 'corrected' budget for the whole site and for the different catchments: amount of drainage water for the following hydrological year.

	N available for leaching (kg ha ⁻¹)							Drainage water (mm)
	Whole site	Kerbernez	Kerrien	Le Puits	Coat Timon	Pont Lenn	Nead meur	
1993	88	42	111	73	110	97	30	1012
1994	102	36	106	72	139	96	41	897
1995	95	51	100	80	120	122	15	619
1996	89	76	78	90	108	56	33	372
1997	98	52	137	113	109	83	14	657
1998	88	66	125	99	93	103	21	718
1999	85	62	153	96	93	65	31	584
mean	92	55	116	89	110	89	26	694
cv (%)	6.7	25.1	21.4	16.8	14.5	25.5	38.3	30.3

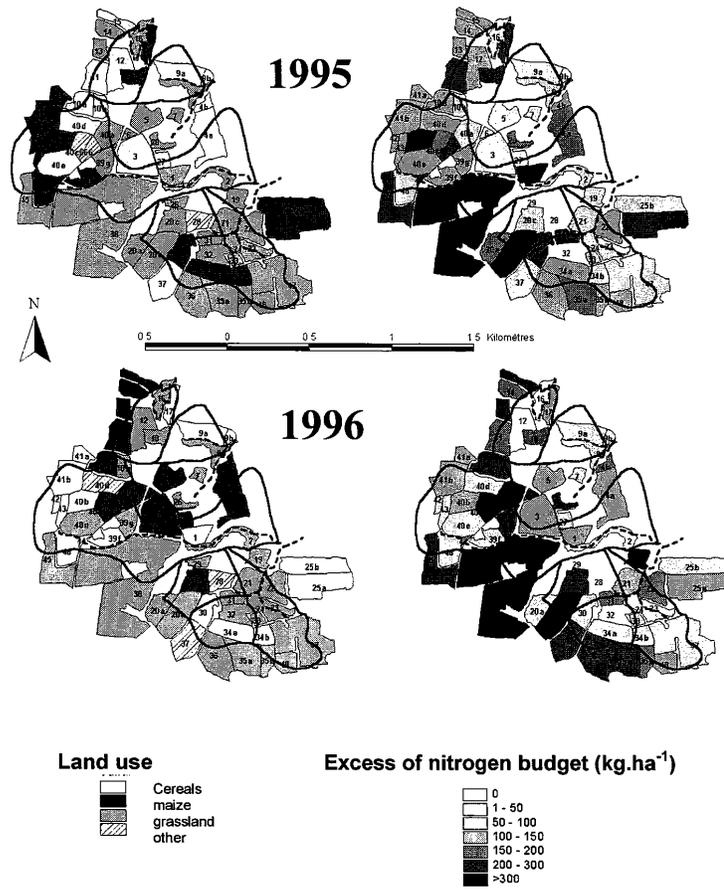


Fig 3. Example of year-to-year variations of land use (left maps) and nitrogen excess (right maps) at the catchment scale, for the years 1995 and 1996.

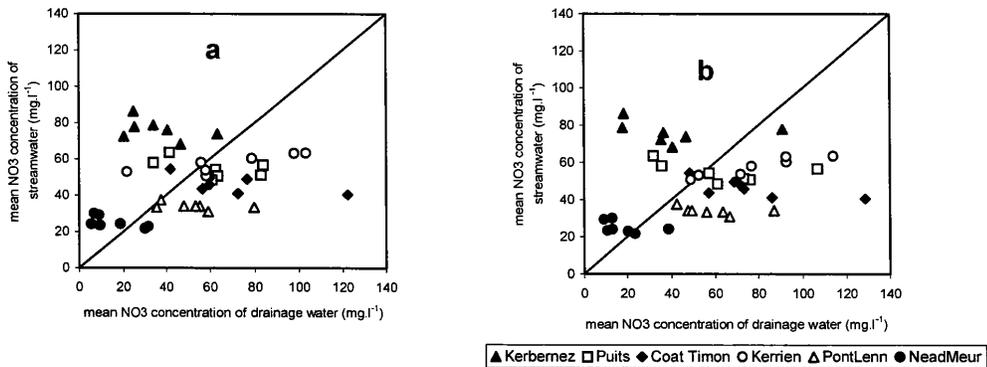


Fig 4. Mean annual concentration of nitrate in stream water versus mean annual concentration of nitrate drainage water, calculated from 'gross budgets' (a) and from 'corrected budgets' (b).

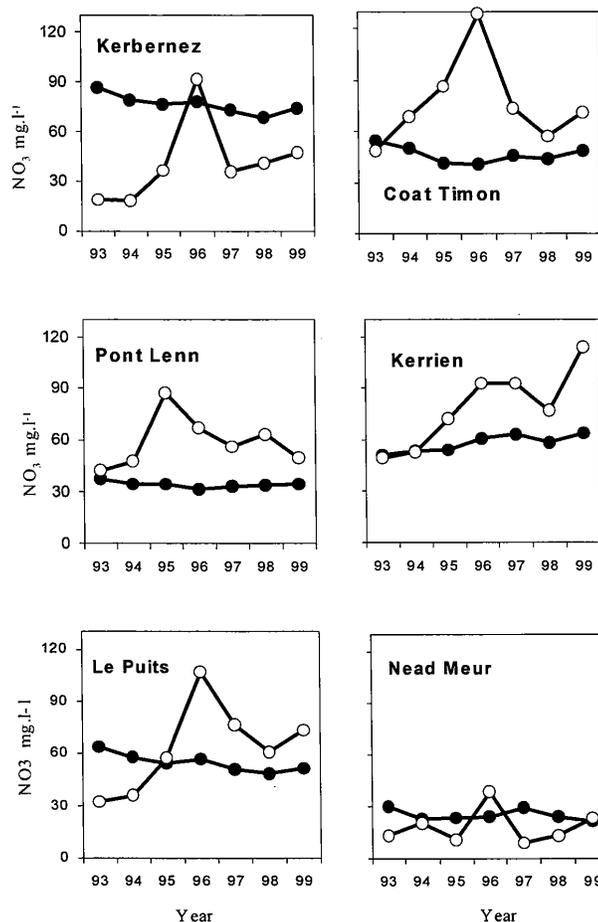


Fig 5. Variations of the mean annual nitrate concentration (mg NO₃ l⁻¹), in streamwater (black symbols) and in the drainage water as calculated from the 'corrected budget' (white symbols) for the six catchments.

Discussion and conclusion

The results show that on an annual basis as well as for the trends over seven years, the nitrate concentration in streamwater is not related directly to the nitrate concentration in drainage water as estimated from agricultural budgets. Of course, the agricultural budgets are uncertain. Important errors arise from uncertainty in the recording of agricultural practices and lack of account of spatial heterogeneity within individual fields. Besides, the validity of the 'corrected budgets' lies in assumptions that are appropriate on a regional scale but may predict poorly the behaviour of a given field. Moreover, an annual nitrogen budget does not account for the dynamics of nitrogen availability for leaching

throughout the year. A more precise estimation of the real concentration in drainage water would require direct measurements throughout the site and the use of a dynamic and distributed soil/plant/atmosphere model. However, the observed year-to-year variability in land use within each catchment is sufficient to induce marked variations in nitrate leaching. Experimental results obtained on the site, both through long-term field experiments (Simon and Le Corre, 1992) and lysimeter studies (Simon and Le Corre, 1996; Vertès *et al.*, 1997), show that important year-to-year variations in nitrate leaching can arise for such cropping and grazing systems. Moreover, the agricultural practices on the site have changed markedly over the study period.

Consequently, these results are strong evidence that variations in nitrate concentration in drainage water are damped out at the catchment scale. This seems not primarily due to a buffering effect of the soil organic matter, since the results with the 'corrected' budgets did not reduce the variability of the input. Rather, this buffering effect occurs during the transfer of the nitrate from the bottom of the soil to the stream, in the unsaturated zone of the weathered granite or in the groundwater.

As the nitrate concentrations in drainage water and in streamwater can exhibit opposite trends during the study period, the response time of these catchments to changes in agricultural practices may well exceed several years. This result is surprising for such small catchments, with impervious bedrock and high annual rainfall, but it is consistent with recent results obtained with different approaches. Very variable residence times for chloride (Kirchner *et al.*, 2000) and for sodium (Neal and Kitchener, 2000) were found using spectral analysis of the input-output signal. More recently, in Brittany, Molénat *et al.* (2001) derived transit times greater than one year from mechanistic groundwater modelling.

These conclusions seem to contradict numerous studies that found a good agreement between land use and stream water quality. For studies on large catchments with contrasted land uses but slow land use changes, the explanation is probably a scale effect: on large catchments, the year to year variations of individual fields may compensate and the streamwater concentration is in a quasi-steady state with the average annual input. However, this is not true for studies in small catchments with rapid changes, for example most of the studies of the effect of forest clear-felling on nutrient losses, especially nitrogen. They show, generally, a rapid response in the streamwater quality (less than one year) that faded within three to ten years, usually related to the changes in drainage water (Feller and Kimmins, 1984; Reynolds *et al.*, 1992; Dahlgren and Driscoll, 1994; Durand *et al.*, 1994; Didon-Lescot, 1996, etc.). Even if the concentrations observed in streamwater are lower than in soil water, these studies do not suggest a strong inertia of the catchment. A prime reason for this difference with the present results is that those studies were generally carried out in montane catchments with very thin soils and weathered bedrock, and very heavy rainfall: the response time in that case may actually be shorter. A second reason is that, before felling, all the catchment's waters were very low in nitrate, and the whole catchment was affected in the same way by the felling: the rapid response may be due to a contribution of subsurface flow directly to the stream, the mixing of highly concentrated soil water with groundwater low in nitrate resulting in a very marked signal

in the stream chemistry. If this mechanism occurs also in the farmland catchments studied here, it will be much less noticeable, given the high background concentration of the groundwater and the high heterogeneity of the soil water chemistry, due to the variety of land use. This explanation is in agreement with the conclusions of Kirchner *et al.* (2000), inferring from spectral analysis a high variability in the transfer time of rainwater to the stream. It suggests the existence of different types of water and mixing processes (Ruiz *et al.*, 2002b).

Acknowledgements

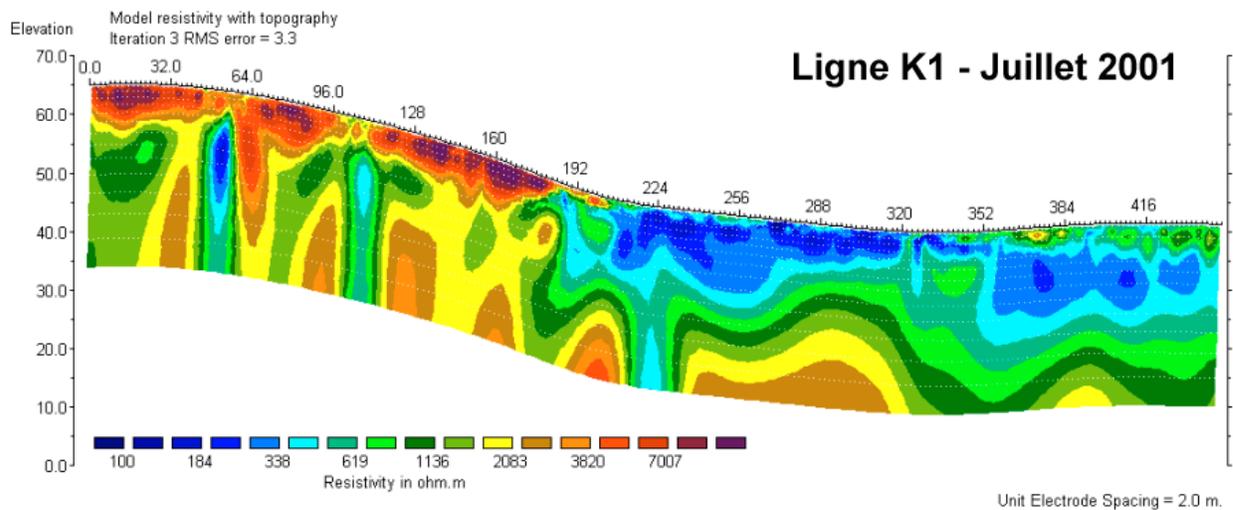
This work was supported by the European Commission (INCA project EVK1-1999-00011). The authors would like to thank Y. Quéré, M. Leroy and M. Faucheux for field and laboratory work, the Lycée horticole de Kerbernez and all its staff for facilitating access to the site and the farmers, who were always keen to provide information and allow access to the fields.

References

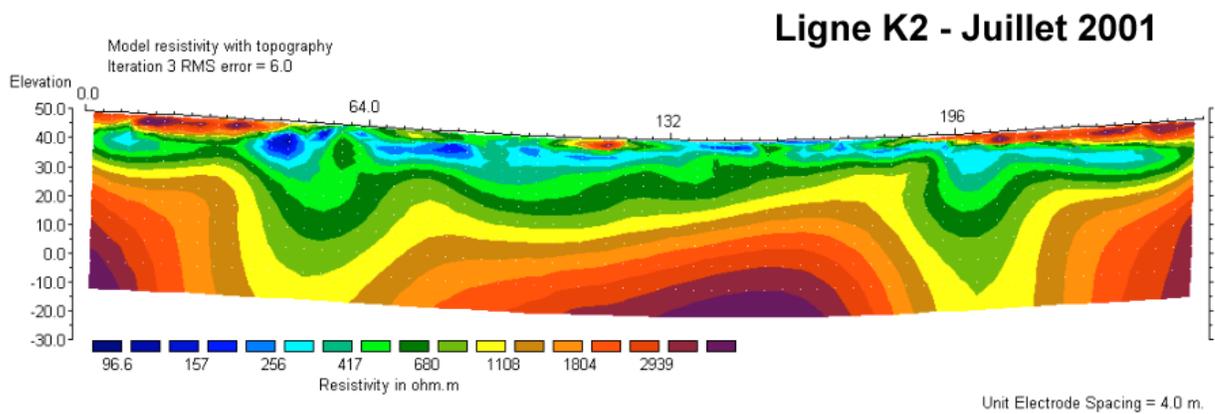
- Aurousseau, P., Baque, M.C. and Squvidant, H., 1996. Les bassins versants de Bretagne et leur charge polluante. *Rapport de convention DRAF de Bretagne*, Rennes, 30pp.
- Béchenec, F. and Hallégouët, D., 1999. *Carte géol. France (1/50000), feuille Quimper (346)*. Orléans: BRGM.
- Benoit, M., 1992. Un indicateur des risques de pollution nommé "BASCULE" (Balance Azotée Spatialisée des Systèmes de CULTURE de l'Exploitation), *Fourrages*, 129, 95–110.
- Billen, G., Garnier, J. and Meybeck, M., 1998. Les sels nutritifs : l'ouverture des cycles. In: *La seine en son bassin : fonctionnement écologique d'un système fluvial anthropisé*. M. Meybeck, G. de Marsily, E. Fustec E (Eds.), Elsevier, 531–565.
- Bölke, J.K. and Denver, J.M., 1995. Combined use of groundwater dating, chemical, and isotopic analyses to resolve the history and fate of nitrate contamination in two agricultural watersheds. Atlantic coastal plain, Maryland. *Water Resour. Res.*, 31, 2319–2339.
- Bradbury, N.J., Whitmore, A.P., Hart, P.B.S. and Jenkinson, D.S., 1993. Modelling the fate of nitrogen in crop and soil in the years following the application of ¹⁵N labelled fertilizer to winter wheat. *J. Agric. Sci. Cam.*, 121, 363–379.
- Brisson, N., Mary, B., Ripoche, D., Jeuffroy, M.H., Ruget, F., Nicoullaud, B., Gate, P., Devienne-Barret, F., Antonioletti, R., Durr, C., Richard, G., Beaudoin, N., Recous, S., Tayot, X., Plenet, D., Cellier, P., Machet, J.M., Meynard, J.M. and Delécolle, R., 1998. STICS : A generic model for the simulation of crops and their water and nitrogen balance I. theory and parametrization applied to wheat and corn. *Agronomie*, 18, 311–346.
- Burns, I.G., 1974. A model for predicting the redistribution of salts applied to fallow soils after excess rainfall or evaporation. *J. Soil Sci.*, 25, 165–178.
- Burt, T.P. and Arkell, B.P., 1987. Temporal and spatial patterns of nitrate losses from an agricultural catchment. *Soil Use Manage.*, 3, 138–142.
- Chauvin, M., Cros-Cayot, S., Houben, V. and Plet, P., 1997. Elaboration des programmes d'action de la directive nitrate en

- Bretagne, Eléments de diagnostic et de préconisations. Vol. 2, Edition CRAB.
- COMIFER, 1996. calcul de la fertilisation azotée des cultures annuelles, Comifer, 59 pp.
- Creed, I.F. and Band, L.E., 1998. Exploring functional similarity in the export of nitrate-N from forested catchments : A mechanistic modeling approach. *Water Resour. Res.*, **34**, 3079–3093.
- Creed, I.F., Band, L.E., Foster, N.W., Morrison, I.K., Nicolson, J.A., Semkin, R.S. and Jeffries, D.S., 1996. Regulation of nitrate-N release from temperate forests: a test of the N flushing hypothesis. *Water Resour. Res.*, **32**, 3337–3354.
- Dahlgren, R.A. and Driscoll, C.T., 1994. The effects of whole-tree clear-cutting on soil processes at the Hubbard Brook Experimental Forest, New Hampshire, USA. *Plant Soil*, **158**, 239–262.
- Didon-Lescot, J.F., 1996. Forêt et développement durable au Mont-Lozère. Impact d'une plantation de résineux, de sa coupe et de son remplacement sur l'eau et sur les réserves minérales du sol. *Thèse doc., Université d'Orléans*, Nov. 1996, 161 pp.
- Durand, P., Neal, C., Jeffery, H.A., Ryland, G.P. and Neal, M., 1994. Major, minor and trace element budgets in the Plynlimon afforested catchments (Wales) : general trends, and effect of felling and climate variations. *J. Hydrol.*, **157**, 139–156.
- Edwards, A.C., Pugh, K., Wright, G., Sinclair, A.H. and Reaves, G.A., 1990. Nitrate status of two major rivers in N.E. Scotland with respect to land use and fertiliser additions. *Chem. Ecology*, **4**, 97–107.
- Farruggia, A., Decau, M.L., Vertès, F. and Delaby, L., 1997. En prairie, la balance azotée à l'échelle de la parcelle. *Fourrages*, **151**, 281–296.
- Feller, M.C. and Kimmins, J.P., 1984. Effects of clearcutting and slash burning on streamwater chemistry and watershed nutrient budgets in Southwestern British Columbia. *Water Resour. Res.*, **20**, 29–40.
- Gaury, F., 1992. Systèmes de culture et teneurs en nitrates des eaux souterraines. Thèse de Docteur-Ingénieur, ENSA Rennes, 229pp.
- Gaury, F. and Benoît, M., 1992. Modélisation de la qualité des eaux souterraines ; influence de l'occupation des sols en situation karstique de Lorraine. *Les dossiers de la Cellule environnement*. INRA, **4**, 77–81.
- Hénin, S., 1980. *Rapport du groupe de travail 'activités agricoles et qualité des eaux'*. Ministère de l'Agriculture, Ministère de l'Environnement, Paris, 58pp.
- Johnes, P.J., 1996. Evaluation and management of the impact of land use change on the nitrogen and phosphorus load delivered to surface water: the export coefficient modelling approach. *J. Hydrol.*, **183**, 323–349.
- Kirchner, J.W., Feng, X. and Neal, C., 2000. Fractal stream chemistry and its implication for contaminant transport in catchments. *Nature*, **403**, 524–527.
- Leonard, R.A., Knisel, W.G. and Still, D.A., 1987. GLEAMS: groundwater loading effect of agricultural management systems. *Trans. ASAE*, **30**, 1403–1418.
- Magdoff, F., Lanyon, L. and Liebhardt, B., 1997. Nutrient cycling, transformation and flows: implications for a more sustainable agriculture. *Adv. in Agron.*, **60**, 1–73.
- Mariotti, A., 1997. Quelques réflexions sur le cycle biogéochimique de l'azote dans les agrosystèmes. In: *Maîtrise de l'azote dans les agrosystèmes*, G. Lemaire and B. Nicolardot (Eds.), Reims, France, 9–22.
- Molénat, J., Durand, P., Gascuel-Oudou, C., Davy, P. and Gruau, G., 2002. Mechanisms of nitrate transfer from soils to stream in an agricultural watershed of French Brittany. *Water Air Soil Pollut.*, **133**, 161–183.
- Montoroi, J.P., Robain, H., Schmutz, M., Martin, C., Molénat, J. and Ruiz, L., 2001. Analysis of a piezometric network using an electrical imaging survey (Kerbernez watershed, Brittany, France). In: *Géophysique des sols et des formations superficielles*, actes du 3^{ème} colloque GEOFCAN, Ed. INRA, 47–50.
- Neal, C. and Kirchner, J.W., 2000. Sodium and chloride levels in rainfall, mist, streamwater and groundwater at the Plynlimon catchments, mid-Wales: inferences on hydrological and chemical controls. *Hydrol. Earth Syst. Sci.*, **4**, 295–310.
- Neill, M., 1989. Nitrate concentrations in river waters in the south-east of Ireland and their relationship with agricultural practice. *Water Res.*, **23**, 1339–1355.
- Reynolds, B. and Edwards, A., 1995. Factors influencing dissolved nitrogen concentrations and loadings in upland streams of the UK. *Agr. Water Manage.*, **27**, 181–202.
- Reynolds, B., Stevens, P.A., Adamson, J.K., Hughes, S. and Roberts, J.D., 1992. Effects of clearfelling on stream and soil water aluminium chemistry in three K forests. *Environ. Pollut.*, **77**, 157–165.
- Ruiz, L., Vertès, F., Blondel, X., Journet, M. and Alard, V., 2002a. Flux d'azote et qualité de l'eau. In: *A la recherche d'une agriculture durable; étude de systèmes herbagers économes en Bretagne*, V. Alard, C. Béranger and M. Journet (Eds.), Ed. INRA, 273–282.
- Ruiz, L., Abiven, S., Martin, C., Durand, P., Beaujouan, V. and Molénat, J., 2002b. How nitrate concentration in stream water is affected by agricultural practices in small agricultural catchments: II. Temporal variations and mixing processes. *Hydrol. Earth Syst. Sci.*, this issue.
- Simon, J.C. and Le Corre, L., 1992. Le bilan apparent de l'azote à l'échelle de l'exploitation agricole : méthodologie, exemple de résultats, *Fourrages*, **129**, 79–94.
- Simon, J.C. and Le Corre, L., 1996. Recueil de données – Site de Quimper Kerfily. In: *Trente ans de lysimétrie en France, 1960-1990*, INRA (Ed.), 205–228.
- Steinheimer, T., Scoggin, K.D. and Kramer, L.A., 1998. Agricultural chemical movement through a field-size watershed in Iowa: subsurface hydrology and distribution of nitrate in groundwater. *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 1039–1047.
- Trudgill, S.T., Burt, T.P., Heathwaite, A.L. and Arkell, B.P., 1991. Soil nitrate sources and nitrate leaching losses, Slapton, South Devon. *Soil Use Manage.*, **7**, 200–206.
- Turpin, N., Carhuer, N., Kao, C., Piet, L., Arlot, M.P., Boerlien, P., Bioteau, T., Chaumont, C., Gouy, V., Souiller, C., Vernier, F. and Saint Cast, P., 2000. Lutte contre les pollutions en milieu rural : démarche de diagnostic des risques sur le bassin versant du Cétrais. *Ingénieries*, **22**, 3–16.
- Vertès, F. and Decau, M.L., 1992. Suivis d'azote minéral dans les sols : risque de lessivage de nitrate selon le couvert végétal. *Fourrages*, **129**, 11–28.
- Vertès, F., Le Corre, L., Curmi, P. and Nicolas, J.M., 1996. Interactions milieu-pratiques agricoles-qualité des eaux sur des bassins versants élémentaires de Bretagne occidentale. In: *1^{er} Colloque interceltique d'Hydrologie et de Gestion des eaux*, Rennes 8-11 juillet. Editions INSA.
- Vertès, F., Simon, J.C., Le Corre, L. and Decau, M.L., 1997. Les flux d'azote au pâturage. II. Etude des flux et de leurs effets sur le lessivage. *Fourrages*, **151**, 263–280.
- Vertès, F., Laurent, F., Recous, S., Leterme, P. and Mary, B., 2001. Nitrogen mineralization under bare soils after the destruction of grazed pastures. In: *Sustainable management of soil organic matter*, R.M. Rees, B.C. Ball, C.D. Campbell, and C.A. Watson (Eds.), 240–246.
- Worrall, F. and Burt, T. P., 2001. Inter-annual controls on nitrate export from an agricultural catchment — how much land-use change is safe? *J. Hydrol.*, **243**, 228–241

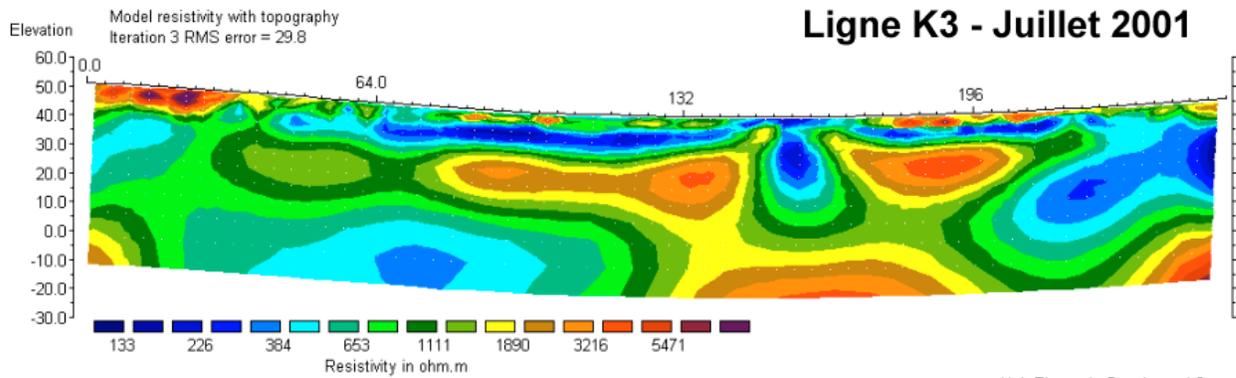
Annexe 2 : Profils de résistivité électrique



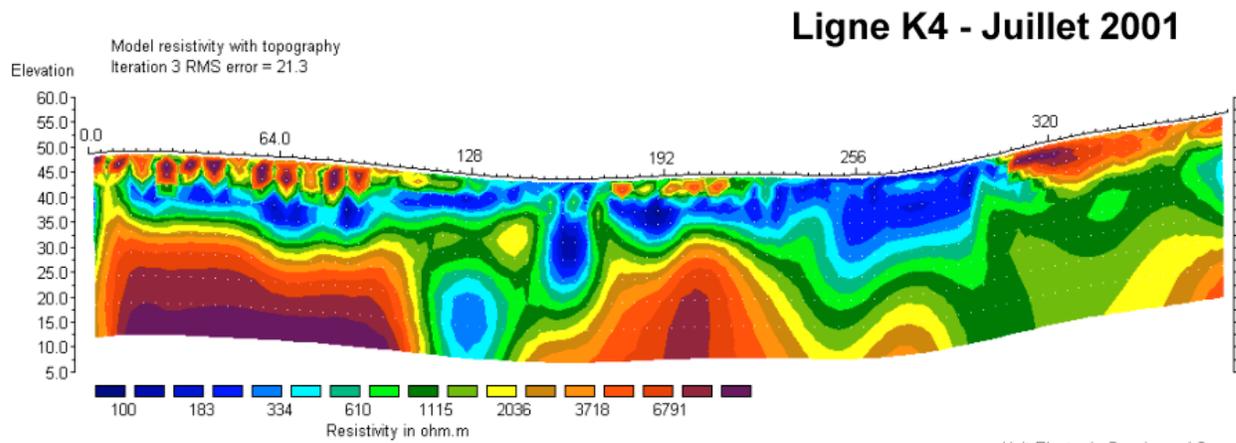
Horizontal scale is 4.18 pixels per unit spacing
Vertical exaggeration in model section display = 2.31
First electrode is located at 0.0 m.
Last electrode is located at 446.0 m.



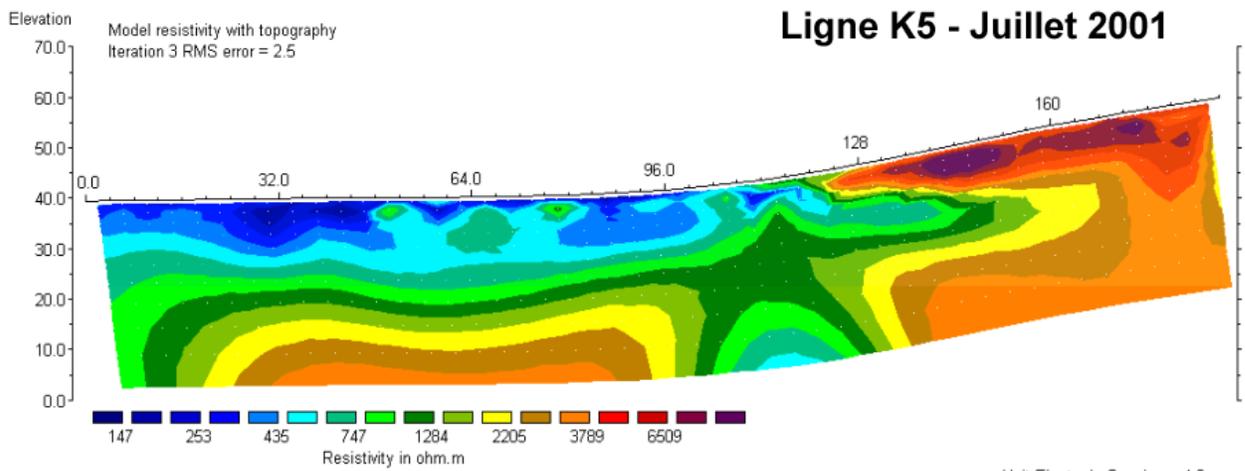
Horizontal scale is 14.79 pixels per unit spacing
Vertical exaggeration in model section display = 0.65
First electrode is located at 0.0 m.
Last electrode is located at 252.0 m.



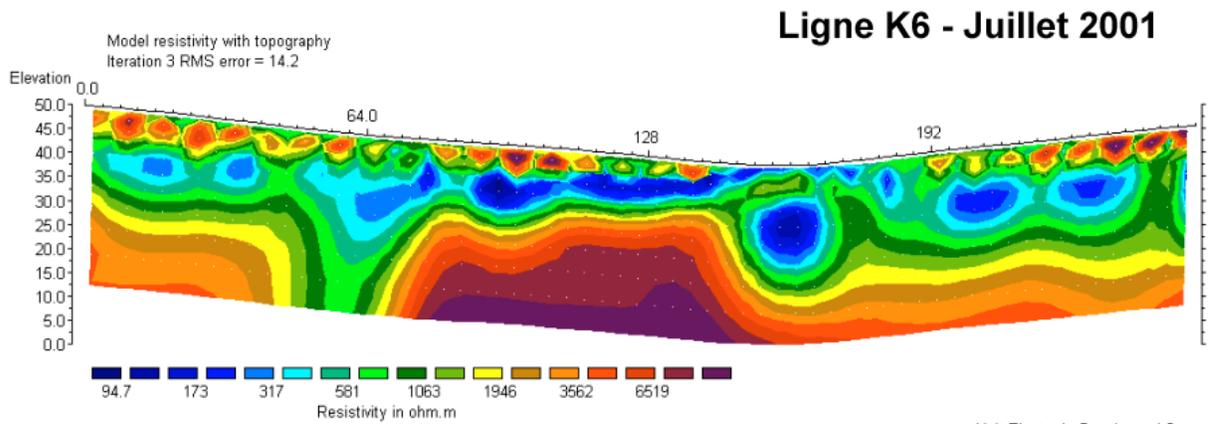
Horizontal scale is 14.79 pixels per unit spacing
Vertical exaggeration in model section display = 0.64
First electrode is located at 0.0 m.
Last electrode is located at 252.0 m.



Horizontal scale is 9.81 pixels per unit spacing
Vertical exaggeration in model section display = 1.67
First electrode is located at 0.0 m.
Last electrode is located at 380.0 m.



Horizontal scale is 19.83 pixels per unit spacing
Vertical exaggeration in model section display = 0.81
First electrode is located at 0.0 m.
Last electrode is located at 188.0 m.



Horizontal scale is 14.79 pixels per unit spacing
Vertical exaggeration in model section display = 1.09
First electrode is located at 0.0 m.
Last electrode is located at 252.0 m.

Annexe 3 : Données chimiques (paramètres physico-chimiques et composition chimique) des eaux superficielles, souterraines et de précipitations

		Exutoire KERRIEN				Exutoire KERBERNEZ			
	Unités	LWP		HWP		LWP		HWP	
		Moyenne	écart-type	Moyenne	écart-type	Moyenne	écart-type	Moyenne	écart-type
pH	-	6,51	0,63	6,28	0,23	0,00	0,00	0,00	0,00
T°	°C	12,78	3,17	11,19	3,96	0,00	0,00	0,00	0,00
Eh	mV	389	65	291	168	0	0	0	0
Cond	µS.cm ⁻¹	225	71	213	49	19	0	19	1
SO ₄ ²⁻	mg.l ⁻¹	14,17	1,25	14,77	1,14	9,84	5,86	11,59	9,16
IC	mg.l ⁻¹	4,29	0,82	3,50	1,02	1,32	0,84	0,54	0,06
TOC	mg.l ⁻¹	4,37	2,81	4,42	4,76	15,04	9,92	10,80	3,47
Na	ppb	22576	1565	23648	1423	24914	16	32	23
Mg	ppb	9638	872	9090	840	11248	0	1	1
Al	ppb	9638	10	31	35	11248	1	10	7
Si	ppb	8714	793	8082	889	9274	0	5	1
K	ppb	5039	987	4601	1445	4458	12	156	37
Ca	ppb	11508	1249	13324	3738	15950	948	13995	3475
Cr	ppb	1,29	0,78	0,51	0,12	1,32	0,84	0,54	0,06
Mn	ppb	7,36	6,09	6,55	4,88	15,04	9,92	10,80	3,47
Fe	ppb	29,62	27,24	84,32	103,23	2,81	15,85	31,62	22,90
Cu	ppb	1,07	0,26	0,71	0,49	0,65	0,32	1,12	0,65
Zn	ppb	11,93	3,87	10,70	5,40	5,35	1,38	9,59	6,53
Rb	ppb	5,90	1,57	4,91	1,10	5,20	0,31	4,53	1,48
Sr	ppb	114,24	4,54	115,33	9,96	172,76	11,53	156,27	37,46
Cd	ppb	0,09	0,03	0,10	0,06	0,15	0,04	0,18	0,10
Ba	ppb	22,34	2,37	28,99	4,05	27,08	2,91	26,17	6,80
La	ppb	3,9E-02	1,6E-02	5,5E-02	5,3E-02	2,3E-02	7,4E-03	2,9E-02	1,6E-02
Ce	ppb	6,4E-02	2,4E-02	7,9E-02	7,5E-02	3,7E-02	1,6E-02	4,6E-02	2,6E-02
Pr	ppb	1,2E-02	5,4E-03	1,6E-02	1,4E-02	7,4E-03	1,9E-03	1,0E-02	5,5E-03
Nd	ppb	5,9E-02	2,7E-02	7,6E-02	6,4E-02	3,7E-02	9,4E-03	5,1E-02	2,5E-02
Sm	ppb	2,0E-02	9,4E-03	2,3E-02	1,7E-02	1,5E-02	4,4E-03	2,1E-02	8,5E-03
Eu	ppb	4,3E-03	2,5E-03	5,0E-03	4,4E-03	3,8E-03	1,2E-03	5,5E-03	2,1E-03
Gd	ppb	2,8E-02	1,3E-02	3,2E-02	2,2E-02	2,4E-02	6,4E-03	3,2E-02	1,0E-02
Tb	ppb	5,1E-03	2,7E-03	5,5E-03	3,7E-03	4,5E-03	1,4E-03	6,5E-03	2,1E-03
Dy	ppb	3,4E-02	1,9E-02	3,7E-02	2,5E-02	3,5E-02	9,7E-03	4,9E-02	1,6E-02
Ho	ppb	7,0E-03	3,8E-03	7,9E-03	5,0E-03	7,9E-03	1,9E-03	1,1E-02	3,2E-03
Er	ppb	2,1E-02	1,1E-02	2,5E-02	1,5E-02	3,0E-02	6,7E-03	3,7E-02	1,1E-02
Tm	ppb	3,2E-03	1,6E-03	3,8E-03	2,3E-03	4,8E-03	1,2E-03	6,2E-03	1,4E-03
Yb	ppb	2,2E-02	1,1E-02	2,8E-02	1,5E-02	4,0E-02	7,4E-03	4,7E-02	1,2E-02
Lu	ppb	3,2E-03	1,3E-03	4,1E-03	2,1E-03	6,9E-03	1,1E-03	7,6E-03	2,0E-03
Pb	ppb	1,2E-01	4,2E-02	1,0E-01	1,4E-01	7,2E-02	6,7E-02	1,1E-01	8,4E-02
Th	ppb	5,7E-03	2,2E-03	1,1E-02	1,5E-02	1,5E-03	1,0E-03	2,4E-03	5,5E-03
U	ppb	3,9E-01	2,2E-01	3,8E-01	2,3E-01	4,9E-01	1,2E-01	6,3E-01	1,3E-01

LWP Périodes de basses eaux
(du 01/08/01 au 05/12/01, puis du 07/08/02 au 31/10/02)

HWP Périodes de hautes eaux
(du 18/12/01 au 24/07/02)

		Forage : A1A				Forage : A1B			
	Unités	LWP		HWP		LWP		HWP	
		Moyenne	écart-type	Moyenne	écart-type	Moyenne	écart-type	Moyenne	écart-type
pH	-	5,96	0,43	5,58	0,28	0,00	0,00	0,00	0,00
T°	°C	14,42	2,00	10,76	2,30	0,00	0,00	0,00	0,00
Eh	mV	358	96	191	156	0	0	0	0
Cond	µS.cm ⁻¹	221	23	219	33	0	0	0	0
SO ₄ ²⁻	mg.l ⁻¹	41,30	8,10	61,68	6,12	4,55	4,06	4,69	2,01
IC	mg.l ⁻¹	17,08	3,12	23,37	6,49	1,53	0,77	0,71	0,17
TOC	mg.l ⁻¹	22,88	3,80	18,08	1,74	26,22	5,90	25,29	3,29
Na	ppb	18382	2206	15357	1545	32284	5	29	19
Mg	ppb	11355	801	13272	1102	9070	1	3	2
Al	ppb	11355	8	47	5	9070	8	30	28
Si	ppb	11260	664	11755	539	11733	0	2	0
K	ppb	1662	176	1511	61	3923	1	138	6
Ca	ppb	17485	1144	19225	1275	14377	830	14868	259
Cr	ppb	1,92	0,40	1,61	0,11	1,53	0,77	0,71	0,17
Mn	ppb	76	8	101	9	26,22	5,90	25,29	3,29
Fe	ppb	1030	358	657	169	3,45	5,49	28,89	18,96
Cu	ppb	2,72	0,97	4,27	1,09	1,59	0,51	2,64	2,01
Zn	ppb	14,39	8,68	9,93	2,07	25,44	7,99	30,38	28,40
Rb	ppb	3,97	0,30	3,47	0,27	2,50	0,10	2,25	0,21
Sr	ppb	147,13	2,62	163,05	14,09	131,85	1,22	137,65	5,83
Cd	ppb	0,05	0,02	0,10	0,03	0,21	0,01	0,27	0,07
Ba	ppb	20,03	1,87	20,64	1,67	40,74	1,73	40,07	1,33
La	ppb	11,30	2,27	10,15	1,07	4,3E-02	9,5E-03	6,7E-02	2,8E-02
Ce	ppb	33,35	7,02	30,12	2,97	8,6E-02	2,4E-02	1,4E-01	5,8E-02
Pr	ppb	4,39	0,83	3,92	0,39	1,2E-02	2,9E-03	1,9E-02	7,9E-03
Nd	ppb	19,88	3,74	17,87	1,76	5,5E-02	1,3E-02	8,6E-02	3,5E-02
Sm	ppb	5,35	0,98	4,79	0,44	1,9E-02	4,1E-03	2,7E-02	9,3E-03
Eu	ppb	1,17	0,22	1,06	0,09	3,8E-03	1,3E-03	5,7E-03	2,1E-03
Gd	ppb	5,32	0,97	4,79	0,43	7,1E-02	1,0E-01	4,0E-02	1,0E-02
Tb	ppb	0,79	0,14	0,72	0,07	5,6E-03	8,9E-04	7,2E-03	1,6E-03
Dy	ppb	4,63	0,88	4,21	0,37	3,7E-02	6,5E-03	4,9E-02	9,5E-03
Ho	ppb	0,83	0,15	0,76	0,06	7,7E-03	1,3E-03	9,8E-03	1,7E-03
Er	ppb	2,31	0,43	2,14	0,19	2,4E-02	3,9E-03	3,0E-02	4,5E-03
Tm	ppb	0,31	0,06	0,29	0,02	3,1E-03	4,3E-04	4,0E-03	7,2E-04
Yb	ppb	1,95	0,35	1,83	0,16	2,0E-02	2,6E-03	2,6E-02	4,6E-03
Lu	ppb	0,27	0,05	0,26	0,02	3,1E-03	4,7E-04	3,8E-03	7,5E-04
Pb	ppb	0,59	0,20	0,32	0,10	8,3E-01	6,9E-01	3,8E-01	4,9E-01
Th	ppb	0,30	0,07	0,31	0,05	9,8E-04	1,1E-03	4,5E-03	4,8E-03
U	ppb	6,38	1,15	7,39	0,83	1,4E+00	7,9E-02	1,5E+00	1,4E-01

LWP Périodes de basses eaux
(du 01/08/01 au 05/12/01, puis du 07/08/02 au 31/10/02)

HWP Périodes de hautes eaux
(du 18/12/01 au 24/07/02)

		Forage : A2				Forage : A3			
	Unités	LWP		HWP		LWP		HWP	
		Moyenne	écart-type	Moyenne	écart-type	Moyenne	écart-type	Moyenne	écart-type
pH	-	5,84	0,42	5,59	0,18	0,00	0,00	0,00	0,00
T°	°C	15,10	1,14	11,44	1,49	0,00	0,00	0,00	0,00
Eh	mV	399	67	286	133	0	0	0	0
Cond	µS.cm ⁻¹	176	19	160	27	29	1	30	1
SO ₄ ²⁻	mg.l ⁻¹	9,92	0,77	8,68	0,66	28,35	4,95	29,51	2,02
IC	mg.l ⁻¹	15,48	2,99	17,06	5,55	1,16	0,51	0,40	0,11
TOC	mg.l ⁻¹	0,90	0,63	0,93	0,53	51,02	15,42	51,99	15,64
Na	ppb	16310	1050	16745	1551	25458	11	44	13
Mg	ppb	5537	474	6048	886	9815	1	1	1
Al	ppb	5537	3	7	1	9815	3	10	5
Si	ppb	4686	353	4834	393	8857	0	6	1
K	ppb	984	137	901	147	4546	3	191	11
Ca	ppb	14927	1429	15085	1547	19737	1284	19002	1016
Cr	ppb	0,64	0,26	0,31	0,07	1,16	0,51	0,40	0,11
Mn	ppb	9,64	3,00	6,27	2,22	51,02	15,42	51,99	15,64
Fe	ppb	3,33	6,51	25,68	13,35	5,87	10,68	43,57	13,48
Cu	ppb	1,59	0,55	1,48	0,56	1,46	1,03	1,50	0,87
Zn	ppb	11,21	5,30	6,46	2,34	10,77	3,16	9,56	4,52
Rb	ppb	2,16	0,15	1,83	0,20	5,92	0,22	5,90	0,52
Sr	ppb	114,27	5,51	117,03	14,70	192,28	2,90	191,20	10,74
Cd	ppb	0,08	0,02	0,18	0,15	0,24	0,06	0,35	0,22
Ba	ppb	11,58	0,76	10,82	1,29	42,48	0,67	40,92	2,18
La	ppb	4,0E-02	1,1E-02	3,6E-02	4,0E-03	2,1E-01	2,8E-02	2,0E-01	2,9E-02
Ce	ppb	6,4E-02	2,7E-02	4,3E-02	5,7E-03	3,8E-01	6,5E-02	3,3E-01	3,9E-02
Pr	ppb	2,0E-02	3,9E-03	1,9E-02	7,1E-04	7,9E-02	9,3E-03	8,0E-02	1,1E-02
Nd	ppb	1,3E-01	1,8E-02	1,2E-01	3,8E-03	3,8E-01	4,2E-02	3,9E-01	4,5E-02
Sm	ppb	6,6E-02	6,6E-03	6,8E-02	2,8E-03	1,3E-01	1,5E-02	1,4E-01	1,7E-02
Eu	ppb	2,4E-02	1,8E-03	2,6E-02	7,6E-04	3,5E-02	3,9E-03	3,5E-02	3,5E-03
Gd	ppb	1,3E-01	1,0E-02	1,4E-01	3,9E-03	2,0E-01	2,0E-02	1,9E-01	2,1E-02
Tb	ppb	2,4E-02	1,5E-03	2,7E-02	9,4E-04	3,7E-02	4,4E-03	3,7E-02	3,7E-03
Dy	ppb	1,9E-01	9,0E-03	2,1E-01	7,6E-03	2,5E-01	2,8E-02	2,5E-01	2,4E-02
Ho	ppb	4,4E-02	1,5E-03	4,9E-02	1,7E-03	5,0E-02	5,8E-03	5,1E-02	4,6E-03
Er	ppb	1,5E-01	6,9E-03	1,7E-01	6,3E-03	1,5E-01	1,2E-02	1,5E-01	1,4E-02
Tm	ppb	2,5E-02	1,4E-03	2,7E-02	1,0E-03	2,2E-02	1,6E-03	2,3E-02	1,5E-03
Yb	ppb	1,9E-01	1,0E-02	2,0E-01	6,7E-03	1,5E-01	1,1E-02	1,5E-01	1,0E-02
Lu	ppb	3,1E-02	1,7E-03	3,2E-02	1,0E-03	2,3E-02	1,6E-03	2,3E-02	1,4E-03
Pb	ppb	1,2E-01	5,6E-02	1,2E-01	6,8E-02	1,7E-01	1,1E-01	1,9E-01	1,0E-01
Th	ppb	3,4E-04	6,0E-04	1,1E-03	8,7E-04	1,2E-03	1,9E-03	1,7E-03	1,2E-03
U	ppb	1,6E+00	1,9E-01	1,8E+00	1,2E-01	2,0E+00	1,8E-01	2,1E+00	6,0E-02

LWP Périodes de basses eaux
(du 01/08/01 au 05/12/01, puis du 07/08/02 au 31/10/02)

HWP Périodes de hautes eaux
(du 18/12/01 au 24/07/02)

		Forage : B3				Forage : B4			
	Unités	LWP		HWP		LWP		HWP	
		Moyenne	écart-type	Moyenne	écart-type	Moyenne	écart-type	Moyenne	écart-type
pH	-	5,81	0,58	5,23	0,19	0,00	0,00	0,00	0,00
T°	°C	13,66	0,25	11,94	0,63	0,00	0,00	0,00	0,00
Eh	mV	424	112	312	149	0	0	0	0
Cond	µS.cm ⁻¹	235	61	190	80	25	1	26	1
SO ₄ ²⁻	mg.l ⁻¹	15,76	1,63	14,61	7,44	13,25	5,71	13,62	3,92
IC	mg.l ⁻¹	3,24	1,59	6,41	2,23	1,47	0,84	0,51	0,13
TOC	mg.l ⁻¹	1,44	0,05	1,46	0,35	89,22	33,65	73,85	20,88
Na	ppb	23360	4472	18712	3415	33178	11	40	20
Mg	ppb	8448	2528	6163	2010	17398	1	1	1
Al	ppb	8448	40	47	10	17398	4	27	5
Si	ppb	8249	403	7599	756	10962	0	8	0
K	ppb	2350	181	1983	396	4819	9	277	20
Ca	ppb	18853	5107	13268	2830	25383	1844	24400	1240
Cr	ppb	1,26	0,59	0,40	0,06	1,47	0,84	0,51	0,13
Mn	ppb	73,03	24,10	60,13	18,93	89,22	33,65	73,85	20,88
Fe	ppb	16,18	48,94	26,48	4,56	4,53	11,10	39,53	20,02
Cu	ppb	4,29	1,57	3,40	0,61	1,93	0,82	1,47	0,54
Zn	ppb	19,24	5,41	19,40	8,00	30,64	4,20	27,10	5,32
Rb	ppb	4,52	0,60	3,42	0,66	7,66	0,13	7,93	0,31
Sr	ppb	150,28	43,15	110,33	31,54	273,92	8,62	277,15	19,58
Cd	ppb	0,14	0,04	0,18	0,06	0,36	0,06	0,39	0,06
Ba	ppb	57,27	17,95	45,45	12,11	38,86	1,32	39,58	1,94
La	ppb	2,8E+00	1,6E+00	1,5E+00	6,1E-01	4,0E-02	3,8E-03	3,8E-02	3,6E-03
Ce	ppb	2,5E+00	1,2E+00	1,4E+00	4,6E-01	8,5E-02	1,2E-02	8,1E-02	6,8E-03
Pr	ppb	5,1E-01	2,0E-01	3,1E-01	8,3E-02	9,8E-03	1,4E-03	1,0E-02	1,9E-03
Nd	ppb	1,9E+00	6,5E-01	1,2E+00	2,7E-01	4,9E-02	5,4E-03	5,2E-02	6,0E-03
Sm	ppb	4,2E-01	1,2E-01	2,9E-01	4,4E-02	1,6E-02	2,4E-03	1,8E-02	3,2E-03
Eu	ppb	1,1E-01	3,4E-02	7,6E-02	1,2E-02	3,9E-03	1,0E-03	5,1E-03	1,6E-03
Gd	ppb	4,8E-01	1,5E-01	3,2E-01	4,7E-02	3,5E-02	2,1E-02	2,8E-02	4,2E-03
Tb	ppb	7,6E-02	2,5E-02	5,0E-02	8,7E-03	4,1E-03	8,8E-04	5,3E-03	1,8E-03
Dy	ppb	4,4E-01	1,5E-01	2,9E-01	5,0E-02	3,0E-02	4,9E-03	3,3E-02	5,6E-03
Ho	ppb	7,6E-02	2,4E-02	5,2E-02	8,3E-03	6,6E-03	1,0E-03	8,0E-03	1,9E-03
Er	ppb	1,9E-01	5,8E-02	1,3E-01	1,8E-02	2,1E-02	2,9E-03	2,4E-02	4,0E-03
Tm	ppb	2,3E-02	6,5E-03	1,7E-02	2,2E-03	3,0E-03	3,5E-04	3,9E-03	1,8E-03
Yb	ppb	1,2E-01	3,0E-02	9,1E-02	9,9E-03	1,9E-02	3,1E-03	2,2E-02	3,1E-03
Lu	ppb	1,4E-02	3,7E-03	1,1E-02	1,1E-03	3,0E-03	4,2E-04	3,9E-03	1,1E-03
Pb	ppb	5,9E-01	3,1E-01	6,2E-01	4,1E-01	2,5E-01	1,4E-01	1,7E-01	3,4E-02
Th	ppb	3,3E-03	2,4E-03	3,0E-03	5,0E-03	1,7E-04	2,1E-04	8,0E-04	1,1E-03
U	ppb	2,0E+00	5,4E-01	1,7E+00	3,5E-01	1,8E+00	2,4E-01	1,8E+00	6,3E-02

LWP Périodes de basses eaux
(du 01/08/01 au 05/12/01, puis du 07/08/02 au 31/10/02)

HWP Périodes de hautes eaux
(du 18/12/01 au 24/07/02)

		Forage : B5A				Forage : B5B			
	Unités	LWP		HWP		LWP		HWP	
		Moyenne	écart-type	Moyenne	écart-type	Moyenne	écart-type	Moyenne	écart-type
pH	-	5,97	0,46	5,68	0,16	0,00	0,00	0,00	0,00
T°	°C	12,82	0,17	12,61	0,28	0,00	0,00	0,00	0,00
Eh	mV	394	71	290	156	0	0	0	0
Cond	µS.cm ⁻¹	281	34	270	35	22	0	21	1
SO ₄ ²⁻	mg.l ⁻¹	21,03	0,17	21,02	0,65	85,09	61,34	14,13	4,11
IC	mg.l ⁻¹	8,15	3,94	10,73	3,75	5,45	2,38	3,75	0,60
TOC	mg.l ⁻¹	1,13	0,34	1,20	0,58	69,50	50,47	39,73	35,61
Na	ppb	26092	1978	25070	1405	33708	28	154	91
Mg	ppb	13377	1193	12330	1051	10648	2	7	11
Al	ppb	13377	4	12	1	10648	15	24	10
Si	ppb	9573	751	9161	730	10795	1	5	0
K	ppb	6743	428	6564	531	7254	31	244	24
Ca	ppb	18085	1373	17390	1836	77978	12337	72148	10645
Cr	ppb	1,45	0,83	0,46	0,07	5,45	2,38	3,75	0,60
Mn	ppb	54,71	18,74	40,89	8,91	69,50	50,47	39,73	35,61
Fe	ppb	10,25	8,55	38,71	13,86	53,01	28,32	153,60	90,97
Cu	ppb	1,37	0,81	2,12	1,79	2,09	1,56	6,64	11,21
Zn	ppb	21,33	5,04	31,44	28,91	14,15	14,85	24,31	9,78
Rb	ppb	7,10	0,38	7,01	0,45	5,60	0,55	5,43	0,18
Sr	ppb	209,82	10,40	206,23	18,13	255,43	31,23	243,87	23,87
Cd	ppb	0,15	0,03	0,18	0,05	0,05	0,04	0,13	0,04
Ba	ppb	39,00	1,80	37,76	2,50	49,88	8,91	46,04	4,46
La	ppb	4,8E-02	4,8E-03	4,0E-02	4,9E-03	6,0E-02	5,9E-02	2,1E-02	7,6E-03
Ce	ppb	7,1E-02	8,7E-03	5,9E-02	5,0E-03	7,9E-02	8,4E-02	2,7E-02	8,3E-03
Pr	ppb	1,4E-02	1,1E-03	1,1E-02	1,4E-03	1,2E-02	1,0E-02	5,2E-03	1,5E-03
Nd	ppb	7,0E-02	4,1E-03	6,0E-02	4,6E-03	7,6E-02	7,8E-02	2,4E-02	6,7E-03
Sm	ppb	2,6E-02	2,9E-03	2,2E-02	3,6E-03	3,8E-02	6,1E-02	7,4E-03	2,3E-03
Eu	ppb	6,5E-03	2,8E-04	5,8E-03	1,1E-03	2,5E-03	2,1E-03	1,4E-03	7,5E-04
Gd	ppb	4,6E-02	4,0E-03	3,9E-02	5,1E-03	3,3E+01	8,0E+01	1,0E-02	2,2E-03
Tb	ppb	8,6E-03	6,8E-04	7,5E-03	1,4E-03	4,1E-03	2,0E-03	2,0E-03	6,0E-04
Dy	ppb	6,2E-02	6,4E-03	5,5E-02	8,2E-03	2,5E-02	1,3E-02	1,0E-02	2,1E-03
Ho	ppb	1,4E-02	1,4E-03	1,3E-02	1,9E-03	4,7E-03	2,6E-03	2,8E-03	6,6E-04
Er	ppb	4,6E-02	3,5E-03	4,2E-02	5,8E-03	1,4E-02	7,1E-03	7,5E-03	1,6E-03
Tm	ppb	6,8E-03	6,9E-04	6,1E-03	7,3E-04	2,0E-03	9,9E-04	1,3E-03	6,5E-04
Yb	ppb	4,5E-02	3,2E-03	4,2E-02	5,7E-03	8,4E-02	1,8E-01	6,6E-03	1,3E-03
Lu	ppb	7,1E-03	4,3E-04	6,7E-03	8,2E-04	3,8E-03	5,4E-03	1,3E-03	6,7E-04
Pb	ppb	1,3E-01	9,5E-02	1,5E-01	8,3E-02	3,5E-01	6,6E-01	7,6E-02	4,9E-02
Th	ppb	-3,8E-05	3,4E-04	1,7E-03	2,1E-03	1,1E-03	1,1E-03	1,3E-03	1,3E-03
U	ppb	8,2E-01	1,2E-01	6,8E-01	5,8E-02	9,5E+00	6,5E+00	2,8E+00	6,4E-01

LWP Périodes de basses eaux
(du 01/08/01 au 05/12/01, puis du 07/08/02 au 31/10/02)

HWP Périodes de hautes eaux
(du 18/12/01 au 24/07/02)

		Forage : C1				Forage : C2			
	Unités	LWP		HWP		LWP		HWP	
		Moyenne	écart-type	Moyenne	écart-type	Moyenne	écart-type	Moyenne	écart-type
pH	-	5,95	0,47	5,75	0,20	0,00	0,00	0,00	0,00
T°	°C	14,63	1,98	10,95	2,60	0,00	0,00	0,00	0,00
Eh	mV	344	115	250	161	0	0	0	0
Cond	µS.cm ⁻¹	176	18	168	27	0	0	0	0
SO ₄ ²⁻	mg.l ⁻¹	12,65	1,98	13,26	1,05	8340,00	288,24	8740,17	323,85
IC	mg.l ⁻¹	8,12	2,19	13,51	4,18	9706,33	433,81	10023,17	375,94
TOC	mg.l ⁻¹	3,19	1,25	2,73	0,57	1,02	0,50	0,45	0,13
Na	ppb	15567	756	15797	1056	19963	6	12	3
Mg	ppb	6210	557	7588	706	8340	6	19	9
Al	ppb	6210	3	12	3	8340	0	1	0
Si	ppb	6754	949	6665	285	6520	8	11	2
K	ppb	2161	476	1727	244	14253	0	8	0
Ca	ppb	10968	692	12883	1170	9706	434	10023	376
Cr	ppb	0,95	0,53	0,31	0,08	1,02	0,50	0,45	0,13
Mn	ppb	27,83	32,67	6,07	2,33	17,06	5,71	12,16	3,48
Fe	ppb	731,70	1314,68	34,52	11,76	2,73	6,11	19,00	8,67
Cu	ppb	1,20	0,53	1,28	0,37	1,12	0,17	0,96	0,25
Zn	ppb	8,75	10,25	7,67	2,64	16,35	8,23	11,21	1,97
Rb	ppb	2,76	0,54	2,04	0,20	9,49	0,30	8,46	0,30
Sr	ppb	116,23	8,51	135,65	12,80	126,40	4,18	129,15	3,78
Cd	ppb	0,04	0,02	0,09	0,05	0,17	0,03	0,18	0,03
Ba	ppb	7,79	0,95	8,34	0,49	47,38	0,71	48,70	1,41
La	ppb	1,1E-01	3,5E-02	8,4E-02	1,6E-02	9,1E-02	4,1E-02	6,1E-02	4,4E-02
Ce	ppb	1,8E-01	4,2E-02	1,4E-01	1,7E-02	1,1E-01	3,3E-02	7,9E-02	4,1E-02
Pr	ppb	3,3E-02	9,1E-03	2,5E-02	3,8E-03	2,2E-02	8,7E-03	1,5E-02	8,5E-03
Nd	ppb	1,4E-01	3,6E-02	1,1E-01	1,6E-02	9,1E-02	2,8E-02	6,9E-02	3,2E-02
Sm	ppb	3,3E-02	8,5E-03	2,6E-02	3,9E-03	2,8E-02	6,1E-03	2,7E-02	1,0E-02
Eu	ppb	8,3E-03	3,4E-03	6,0E-03	1,0E-03	7,0E-03	3,1E-03	7,2E-03	2,9E-03
Gd	ppb	4,2E-02	2,1E-02	2,5E-02	3,7E-03	4,8E-02	8,9E-03	4,9E-02	1,2E-02
Tb	ppb	5,6E-03	3,0E-03	3,7E-03	5,7E-04	9,9E-03	2,7E-03	1,1E-02	2,1E-03
Dy	ppb	3,0E-02	6,8E-03	2,3E-02	3,3E-03	7,3E-02	6,9E-03	8,7E-02	1,3E-02
Ho	ppb	6,7E-03	3,0E-03	4,7E-03	7,7E-04	1,8E-02	3,3E-03	2,1E-02	2,9E-03
Er	ppb	1,8E-02	4,7E-03	1,4E-02	2,0E-03	6,1E-02	8,1E-03	7,4E-02	9,5E-03
Tm	ppb	3,3E-03	2,6E-03	1,9E-03	3,1E-04	1,1E-02	3,0E-03	1,2E-02	1,4E-03
Yb	ppb	1,6E-02	3,3E-03	1,3E-02	2,0E-03	7,6E-02	1,3E-02	9,2E-02	6,7E-03
Lu	ppb	3,1E-03	2,4E-03	1,8E-03	3,6E-04	1,3E-02	3,4E-03	1,5E-02	1,0E-03
Pb	ppb	1,8E-01	1,0E-01	1,8E-01	1,3E-01	1,8E-01	4,5E-02	1,1E-01	3,5E-02
Th	ppb	6,1E-03	8,6E-03	4,4E-03	3,4E-03	3,4E-05	3,6E-03	1,8E-03	3,1E-03
U	ppb	2,0E-01	5,1E-02	1,7E-01	1,2E-02	8,5E-01	1,6E-01	1,0E+00	1,2E-01

LWP Périodes de basses eaux
(du 01/08/01 au 05/12/01, puis du 07/08/02 au 31/10/02)

HWP Périodes de hautes eaux
(du 18/12/01 au 24/07/02)

		Forage : D2				Forage : D3			
	Unités	LWP		HWP		LWP		HWP	
		Moyenne	écart-type	Moyenne	écart-type	Moyenne	écart-type	Moyenne	écart-type
pH	-	5,60	0,49	5,35	0,17	0,00	0,00	0,00	0,00
T°	°C	14,86	1,24	11,03	1,93	0,00	0,00	0,00	0,00
Eh	mV	352	76	228	142	0	0	0	0
Cond	µS.cm ⁻¹	116	8	121	18	0	0	0	0
SO ₄ ²⁻	mg.l ⁻¹	13,30	1,78	13,97	0,80	9878,83	965,57	9928,00	1064,87
IC	mg.l ⁻¹	5,11	1,71	8,47	4,37	10023,67	415,30	10724,50	968,31
TOC	mg.l ⁻¹	4,42	1,16	5,32	0,66	1,39	0,71	0,56	0,15
Na	ppb	17315	1629	16287	591	21843	10	14	2
Mg	ppb	5551	539	6272	452	9879	6	19	13
Al	ppb	5551	15	49	9	9879	0	1	1
Si	ppb	7379	1140	6148	209	9167	3	10	3
K	ppb	631	136	445	98	2824	0	3	0
Ca	ppb	2637	113	3190	148	10024	415	10725	968
Cr	ppb	0,79	0,26	0,64	0,13	1,39	0,71	0,56	0,15
Mn	ppb	19,22	4,05	18,89	2,32	16,86	9,93	14,04	2,13
Fe	ppb	95,05	67,23	42,54	13,43	11,32	6,35	18,60	13,41
Cu	ppb	2,19	0,71	2,69	0,77	0,82	0,18	1,18	1,17
Zn	ppb	14,71	9,41	9,81	4,03	10,06	2,80	10,23	3,33
Rb	ppb	3,09	0,55	2,15	0,38	3,50	0,13	3,34	0,36
Sr	ppb	54,09	1,99	65,84	5,19	113,70	2,83	121,93	8,51
Cd	ppb	0,05	0,03	0,10	0,08	0,16	0,03	0,20	0,04
Ba	ppb	10,94	1,80	13,44	0,50	25,97	1,04	26,96	1,49
La	ppb	2,5E-01	8,8E-02	3,3E-01	6,8E-02	3,4E-02	2,4E-03	3,6E-02	4,2E-03
Ce	ppb	7,0E-01	2,6E-01	9,5E-01	1,9E-01	7,0E-02	4,4E-03	7,7E-02	7,4E-03
Pr	ppb	1,1E-01	3,8E-02	1,4E-01	2,7E-02	1,5E-02	7,4E-04	1,6E-02	1,5E-03
Nd	ppb	4,9E-01	1,8E-01	6,7E-01	1,3E-01	9,2E-02	5,0E-03	9,7E-02	7,9E-03
Sm	ppb	1,5E-01	5,4E-02	2,0E-01	3,6E-02	5,4E-02	3,5E-03	6,0E-02	6,8E-03
Eu	ppb	3,7E-02	1,4E-02	5,1E-02	8,9E-03	1,4E-02	1,1E-03	1,6E-02	1,6E-03
Gd	ppb	1,5E-01	5,4E-02	2,0E-01	3,5E-02	1,0E-01	7,9E-03	1,2E-01	1,4E-02
Tb	ppb	2,4E-02	7,9E-03	3,1E-02	5,9E-03	2,1E-02	1,3E-03	2,4E-02	3,1E-03
Dy	ppb	1,4E-01	5,0E-02	1,9E-01	3,5E-02	1,5E-01	1,2E-02	1,7E-01	2,3E-02
Ho	ppb	2,6E-02	9,1E-03	3,4E-02	6,4E-03	3,2E-02	2,0E-03	3,6E-02	4,9E-03
Er	ppb	7,9E-02	2,5E-02	1,0E-01	1,9E-02	9,6E-02	5,4E-03	1,1E-01	1,3E-02
Tm	ppb	1,2E-02	4,0E-03	1,5E-02	2,7E-03	1,4E-02	7,5E-04	1,6E-02	1,7E-03
Yb	ppb	8,6E-02	2,7E-02	1,1E-01	1,7E-02	9,1E-02	5,3E-03	1,0E-01	9,8E-03
Lu	ppb	1,2E-02	3,8E-03	1,6E-02	2,3E-03	1,3E-02	5,4E-04	1,5E-02	1,4E-03
Pb	ppb	1,3E+00	4,5E-01	2,1E+00	2,7E-01	1,6E-01	7,8E-02	1,2E-01	5,6E-02
Th	ppb	5,8E-02	1,9E-02	6,2E-02	1,7E-02	-1,1E-04	3,8E-04	4,3E-04	4,0E-03
U	ppb	2,2E+00	5,1E-01	2,3E+00	4,1E-01	1,3E+00	2,1E-01	1,3E+00	1,3E-01

LWP Périodes de basses eaux
(du 01/08/01 au 05/12/01, puis du 07/08/02 au 31/10/02)

HWP Périodes de hautes eaux
(du 18/12/01 au 24/07/02)

		Forage : F1A				Forage : F1B			
	Unités	LWP		HWP		LWP		HWP	
		Moyenne	écart-type	Moyenne	écart-type	Moyenne	écart-type	Moyenne	écart-type
pH	-	5,50	0,49	5,24	0,19	0,00	0,00	0,00	0,00
T°	°C	14,55	1,57	10,71	2,03	0,00	0,00	0,00	0,00
Eh	mV	324	83	206	93	0	0	0	0
Cond	µS.cm ⁻¹	132	28	111	32	0	0	0	0
SO ₄ ²⁻	mg.l ⁻¹	15,75	2,55	14,59	6,20	4166,67	597,43	3641,83	325,62
IC	mg.l ⁻¹	5,34	1,31	4,60	2,15	2749,00	283,55	2499,00	367,67
TOC	mg.l ⁻¹	12,22	1,41	11,80	6,56	0,96	0,31	0,65	0,06
Na	ppb	15205	2059	13489	3459	17825	16	88	8
Mg	ppb	4016	411	4671	1221	4167	15851	28503	15464
Al	ppb	4016	39	222	74	4167	1	2	2
Si	ppb	9427	774	9728	1643	15378	44	24	20
K	ppb	939	459	613	205	1255	0	2	0
Ca	ppb	5078	1026	6683	2089	2749	284	2499	368
Cr	ppb	1,20	0,20	1,04	0,14	0,96	0,31	0,65	0,06
Mn	ppb	56,10	10,87	67,50	12,81	102,02	15,93	88,29	7,61
Fe	ppb	1117,88	882,25	925,17	342,09	31255,00	15851,10	28503,09	15464,08
Cu	ppb	3,33	1,02	3,68	1,19	1,24	1,23	1,66	2,18
Zn	ppb	12,33	1,79	14,45	5,98	42,60	44,14	23,68	19,82
Rb	ppb	4,24	0,94	3,82	1,01	2,74	0,14	2,38	0,13
Sr	ppb	64,40	10,46	78,94	22,98	39,81	4,08	35,31	1,41
Cd	ppb	0,13	0,05	0,23	0,06	0,03	0,02	0,09	0,06
Ba	ppb	22,53	3,91	20,12	6,53	18,33	6,39	17,38	7,75
La	ppb	8,6E-01	2,4E-01	9,3E-01	1,6E-01	2,3E-01	4,0E-02	1,9E-01	5,6E-02
Ce	ppb	2,2E+00	6,5E-01	2,4E+00	4,1E-01	6,1E-01	8,6E-02	5,7E-01	1,6E-01
Pr	ppb	3,3E-01	9,1E-02	3,6E-01	5,8E-02	8,3E-02	1,3E-02	7,8E-02	2,2E-02
Nd	ppb	1,4E+00	3,7E-01	1,6E+00	2,5E-01	5,3E-01	6,7E-02	5,3E-01	1,5E-01
Sm	ppb	3,7E-01	9,2E-02	4,1E-01	6,5E-02	2,1E-01	2,0E-02	2,2E-01	6,0E-02
Eu	ppb	9,0E-02	2,1E-02	9,8E-02	1,5E-02	8,0E-02	8,9E-03	8,3E-02	2,3E-02
Gd	ppb	3,5E-01	8,0E-02	3,8E-01	6,4E-02	4,0E-01	3,6E-02	4,2E-01	1,2E-01
Tb	ppb	5,3E-02	1,1E-02	5,8E-02	1,0E-02	6,1E-02	6,0E-03	6,1E-02	1,6E-02
Dy	ppb	3,3E-01	6,7E-02	3,5E-01	5,8E-02	4,3E-01	4,1E-02	4,3E-01	1,2E-01
Ho	ppb	6,2E-02	1,1E-02	6,7E-02	1,1E-02	1,0E-01	9,7E-03	1,0E-01	3,0E-02
Er	ppb	1,9E-01	3,9E-02	2,1E-01	3,4E-02	3,5E-01	3,5E-02	3,6E-01	1,1E-01
Tm	ppb	3,0E-02	5,9E-03	3,3E-02	5,0E-03	5,3E-02	5,6E-03	5,5E-02	1,6E-02
Yb	ppb	2,2E-01	4,1E-02	2,4E-01	3,6E-02	3,6E-01	3,3E-02	3,7E-01	1,1E-01
Lu	ppb	3,1E-02	6,2E-03	3,5E-02	5,5E-03	5,6E-02	5,2E-03	5,8E-02	1,7E-02
Pb	ppb	2,3E+00	9,5E-01	2,5E+00	5,9E-01	6,7E-02	3,0E-02	1,1E-01	1,1E-01
Th	ppb	1,7E-01	4,8E-02	2,0E-01	6,8E-02	6,9E-02	2,4E-02	8,0E-02	3,6E-02
U	ppb	4,0E+00	9,5E-01	3,8E+00	8,5E-01	2,8E+00	3,8E-01	2,9E+00	2,8E-01

LWP Périodes de basses eaux
(du 01/08/01 au 05/12/01, puis du 07/08/02 au 31/10/02)

HWP Périodes de hautes eaux
(du 18/12/01 au 24/07/02)

		Forage : F1C				Forage : F2			
	Unités	LWP		HWP		LWP		HWP	
		Moyenne	écart-type	Moyenne	écart-type	Moyenne	écart-type	Moyenne	écart-type
pH	-	5,80	0,39	5,75	0,11	5,50	0,45	5,30	0,19
T°	°C	14,09	0,92	11,63	1,12	15,11	1,56	11,05	2,03
Eh	mV	246	101	137	112	368	62	269	132
Cond	µS.cm ⁻¹	174	20	164	25	210	19	190	29
SO ₄ ²⁻	mg.l ⁻¹	17,54	0,47	nm	nm	11,86	0,30	12,99	0,83
IC	mg.l ⁻¹	9,86	5,48	nm	nm	3,67	0,99	5,90	2,40
TOC	mg.l ⁻¹	6,14	0,21	nm	nm	1,05	0,13	1,37	0,57
Na	ppb	21155	1293	nm	nm	24455	1380	23285	985
Mg	ppb	4416	336	nm	nm	8834	792	8581	501
Al	ppb	4416	4	nm	nm	8834	4	18	2
Si	ppb	12970	880	nm	nm	9869	893	8921	463
K	ppb	1012	124	nm	nm	1275	266	1209	129
Ca	ppb	3504	209	nm	nm	7682	217	7625	181
Cr	ppb	0,41	0,03	nm	nm	1,16	0,56	0,46	0,15
Mn	ppb	252,50	24,14	nm	nm	8,27	0,50	8,42	1,77
Fe	ppb	14710,00	1921,42	nm	nm	31,01	26,83	57,16	55,39
Cu	ppb	0,24	0,03	nm	nm	0,84	0,43	0,88	0,53
Zn	ppb	7,71	5,33	nm	nm	7,48	2,28	8,66	3,98
Rb	ppb	2,56	0,13	nm	nm	3,70	0,38	3,14	0,39
Sr	ppb	42,61	3,21	nm	nm	91,95	2,15	91,81	2,99
Cd	ppb	0,07	0,05	nm	nm	0,09	0,02	0,15	0,07
Ba	ppb	11,42	0,41	nm	nm	18,96	1,24	17,09	0,72
La	ppb	3,6E-01	5,9E-02	nm	nm	5,2E-02	6,4E-03	5,0E-02	6,3E-03
Ce	ppb	1,5E+00	2,2E-01	nm	nm	1,1E-01	7,3E-03	1,2E-01	1,5E-02
Pr	ppb	1,7E-01	2,2E-02	nm	nm	1,6E-02	1,4E-03	1,7E-02	1,6E-03
Nd	ppb	1,0E+00	1,2E-01	nm	nm	7,4E-02	6,5E-03	7,7E-02	9,1E-03
Sm	ppb	3,9E-01	4,4E-02	nm	nm	2,3E-02	2,3E-03	2,5E-02	2,8E-03
Eu	ppb	1,3E-01	1,6E-02	nm	nm	4,7E-03	7,4E-04	5,6E-03	5,6E-04
Gd	ppb	5,8E-01	6,5E-02	nm	nm	2,5E-02	3,1E-03	2,8E-02	2,8E-03
Tb	ppb	9,4E-02	1,0E-02	nm	nm	3,8E-03	3,4E-04	4,7E-03	4,6E-04
Dy	ppb	6,4E-01	8,1E-02	nm	nm	2,6E-02	2,8E-03	2,9E-02	2,6E-03
Ho	ppb	1,4E-01	1,5E-02	nm	nm	5,1E-03	4,1E-04	5,9E-03	1,8E-04
Er	ppb	4,5E-01	4,9E-02	nm	nm	1,6E-02	1,3E-03	1,8E-02	1,2E-03
Tm	ppb	7,0E-02	6,5E-03	nm	nm	2,4E-03	3,8E-04	3,0E-03	3,5E-04
Yb	ppb	4,9E-01	3,7E-02	nm	nm	1,8E-02	1,3E-03	2,0E-02	1,7E-03
Lu	ppb	7,8E-02	6,5E-03	nm	nm	2,4E-03	2,0E-04	2,9E-03	3,9E-04
Pb	ppb	9,6E-02	4,5E-02	nm	nm	6,6E-01	1,0E-01	5,3E-01	7,0E-02
Th	ppb	6,2E-02	9,7E-03	nm	nm	2,6E-03	7,9E-04	5,0E-03	3,9E-03
U	ppb	2,5E+00	3,0E-01	nm	nm	6,3E-01	5,0E-02	7,2E-01	1,2E-01

LWP Périodes de basses eaux
(du 01/08/01 au 05/12/01, puis du 07/08/02 au 31/10/02)

HWP Périodes de hautes eaux
(du 18/12/01 au 24/07/02)

nm : non mesuré

		Forage : F4				Forage : F5A			
	Unités	LWP		HWP		LWP		HWP	
		Moyenne	écart-type	Moyenne	écart-type	Moyenne	écart-type	Moyenne	écart-type
pH	-	6,01	0,60	5,82	0,20	0,00	0,00	0,00	0,00
T°	°C	12,32	0,31	12,24	0,22	0,00	0,00	0,00	0,00
Eh	mV	383	50	268	138	0	0	0	0
Cond	µS.cm ⁻¹	194	23	195	24	0	0	0	0
SO ₄ ²⁻	mg.l ⁻¹	8,31	0,19	8,21	0,48	8180,17	306,65	8345,50	435,13
IC	mg.l ⁻¹	3,42	0,93	4,14	0,95	8256,67	167,77	8519,83	174,61
TOC	mg.l ⁻¹	0,89	0,25	1,10	0,45	1,14	0,52	0,55	0,14
Na	ppb	23448	794	23777	1840	22593	9	72	11
Mg	ppb	7498	330	7387	845	8180	5	14	14
Al	ppb	7498	4	13	3	8180	0	2	1
Si	ppb	10303	451	10257	998	8439	2	27	11
K	ppb	2137	305	2130	157	2312	0	4	0
Ca	ppb	8145	729	8265	948	8257	168	8520	175
Cr	ppb	1,02	0,48	0,45	0,13	1,14	0,52	0,55	0,14
Mn	ppb	26,67	9,07	28,75	12,16	61,37	8,56	71,70	11,08
Fe	ppb	6,96	8,36	18,61	10,74	0,42	4,95	14,34	13,81
Cu	ppb	1,85	1,26	1,38	0,49	0,81	0,29	1,65	0,99
Zn	ppb	25,79	16,92	21,82	6,34	21,08	2,47	27,06	10,89
Rb	ppb	2,71	0,16	2,67	0,22	3,57	0,16	3,70	0,31
Sr	ppb	66,70	1,27	66,59	4,12	80,33	0,86	81,79	2,22
Cd	ppb	0,12	0,03	0,18	0,09	0,19	0,01	0,24	0,03
Ba	ppb	15,06	0,26	14,68	0,79	25,72	0,72	25,02	0,38
La	ppb	2,8E-02	6,8E-03	2,4E-02	8,6E-03	1,7E-02	1,8E-03	1,8E-02	2,4E-03
Ce	ppb	4,0E-02	9,9E-03	3,8E-02	1,4E-02	4,4E-02	4,2E-03	4,3E-02	7,1E-03
Pr	ppb	9,1E-03	2,6E-03	8,6E-03	3,0E-03	6,5E-03	6,7E-04	7,1E-03	2,3E-03
Nd	ppb	4,3E-02	1,2E-02	4,2E-02	1,6E-02	3,5E-02	2,8E-03	3,4E-02	6,4E-03
Sm	ppb	1,2E-02	3,4E-03	1,2E-02	5,4E-03	1,8E-02	2,7E-03	1,6E-02	4,1E-03
Eu	ppb	2,2E-03	8,4E-04	2,4E-03	1,0E-03	2,9E-03	6,9E-04	3,6E-03	2,2E-03
Gd	ppb	1,8E-02	5,9E-03	1,6E-02	5,4E-03	3,0E-02	4,5E-03	2,6E-02	5,6E-03
Tb	ppb	2,8E-03	8,7E-04	3,0E-03	9,1E-04	5,7E-03	6,0E-04	5,7E-03	2,4E-03
Dy	ppb	1,9E-02	5,5E-03	2,0E-02	7,1E-03	3,9E-02	4,7E-03	3,4E-02	8,1E-03
Ho	ppb	3,9E-03	9,5E-04	4,1E-03	1,1E-03	8,1E-03	8,3E-04	7,9E-03	2,7E-03
Er	ppb	1,2E-02	2,6E-03	1,3E-02	4,6E-03	2,6E-02	2,3E-03	2,4E-02	4,7E-03
Tm	ppb	1,8E-03	5,2E-04	1,9E-03	2,9E-04	4,0E-03	4,3E-04	4,3E-03	2,1E-03
Yb	ppb	1,2E-02	3,1E-03	1,2E-02	3,7E-03	2,8E-02	3,1E-03	2,5E-02	5,0E-03
Lu	ppb	1,9E-03	4,2E-04	1,9E-03	3,7E-04	4,5E-03	2,3E-04	5,0E-03	2,1E-03
Pb	ppb	1,3E-01	1,1E-01	5,6E-02	2,5E-02	1,1E-01	3,6E-02	1,5E-01	6,9E-02
Th	ppb	8,3E-04	9,3E-04	3,5E-03	2,0E-03	-2,6E-04	6,8E-04	2,2E-03	3,2E-03
U	ppb	4,2E-01	4,3E-02	3,7E-01	9,2E-02	9,7E-01	1,0E-01	8,4E-01	1,2E-01

LWP Périodes de basses eaux
(du 01/08/01 au 05/12/01, puis du 07/08/02 au 31/10/02)

HWP Périodes de hautes eaux
(du 18/12/01 au 24/07/02)

Forage : F5B

PLUIE

	Unités	LWP		HWP		LWP		HWP	
		Moyenne	écart-type	Moyenne	écart-type	Moyenne	écart-type	Moyenne	écart-type
pH	-	5,82	0,59	5,64	0,27	0,00	0,00	0,00	0,00
T°	°C	12,36	0,15	12,34	0,18	0,00	0,00	0,00	0,00
Eh	mV	381	67	282	138	0	0	0	0
Cond	µS.cm ⁻¹	195	25	202	25	0	0	0	0
SO ₄ ²⁻	mg.l ⁻¹	13,11	0,21	12,52	0,50	607,00	136,64	557,21	318,97
IC	mg.l ⁻¹	2,41	0,80	3,34	0,99	794,83	395,96	579,50	340,42
TOC	mg.l ⁻¹	1,20	0,56	1,36	0,64	0,25	0,07	0,29	0,19
Na	ppb	20098	530	21810	984	3734,50	1,80	4,83	2,39
Mg	ppb	8247	379	8818	529	607,00	2,26	7,38	2,74
Al	ppb	8247	5	26	5	607,00	0,60	1,74	0,46
Si	ppb	8303	220	8930	235	40,46	1463,34	36,42	8,57
K	ppb	2239	193	2429	244	206,28	0,06	0,51	0,15
Ca	ppb	8769	302	9942	443	794,83	395,96	579,50	340,42
Cr	ppb	1,15	0,57	0,56	0,13	0,25	0,07	0,29	0,19
Mn	ppb	70,77	10,11	49,28	14,32	2,79	1,80	4,83	2,39
Fe	ppb	3,63	7,19	17,41	15,17	5,13	2,26	7,38	2,74
Cu	ppb	1,84	0,51	1,96	1,05	1,51	0,60	1,74	0,46
Zn	ppb	40,04	13,91	89,89	71,97	768,03	1463,34	36,42	8,57
Rb	ppb	3,11	0,16	3,21	0,12	0,24	0,06	0,51	0,15
Sr	ppb	84,29	3,67	91,04	2,12	12,03	6,27	4,48	1,85
Cd	ppb	0,21	0,01	0,26	0,10	0,58	0,47	0,23	0,13
Ba	ppb	25,22	1,06	25,19	0,57	3,25	4,83	1,11	0,29
La	ppb	3,9E-02	8,1E-03	2,8E-02	1,1E-02	4,3E-03	3,3E-03	1,6E-02	4,6E-03
Ce	ppb	9,8E-02	2,4E-02	6,7E-02	2,9E-02	9,9E-03	8,2E-03	3,6E-02	1,0E-02
Pr	ppb	1,1E-02	2,3E-03	8,0E-03	3,3E-03	1,3E-03	8,8E-04	5,0E-03	1,8E-03
Nd	ppb	5,1E-02	1,0E-02	3,5E-02	1,2E-02	5,9E-03	4,7E-03	2,1E-02	7,9E-03
Sm	ppb	1,9E-02	3,5E-03	1,4E-02	5,1E-03	1,3E-03	9,4E-04	4,3E-03	1,4E-03
Eu	ppb	3,4E-03	8,9E-04	2,8E-03	1,5E-03	2,1E-04	1,6E-04	7,7E-04	3,7E-04
Gd	ppb	3,4E-01	7,7E-01	1,9E-02	6,8E-03	1,6E-03	1,1E-03	4,0E-03	2,0E-03
Tb	ppb	5,1E-03	9,8E-04	3,8E-03	1,9E-03	1,2E-04	9,3E-05	5,6E-04	2,3E-04
Dy	ppb	3,4E-02	6,8E-03	2,5E-02	8,3E-03	3,3E-03	4,4E-03	3,2E-03	1,5E-03
Ho	ppb	7,2E-03	1,1E-03	5,5E-03	2,3E-03	2,7E-04	1,0E-04	5,1E-04	3,4E-04
Er	ppb	2,3E-02	4,1E-03	1,7E-02	5,8E-03	5,0E-04	3,9E-04	1,8E-03	7,8E-04
Tm	ppb	3,5E-03	5,8E-04	3,0E-03	1,3E-03	1,3E-04	1,2E-04	2,4E-04	1,6E-04
Yb	ppb	2,6E-02	4,5E-03	2,0E-02	5,4E-03	5,7E-04	1,3E-04	1,5E-03	8,7E-04
Lu	ppb	3,9E-03	5,4E-04	3,6E-03	1,2E-03	1,1E-04	1,7E-04	2,5E-04	1,7E-04
Pb	ppb	1,8E-01	5,6E-02	2,0E-01	7,3E-02	2,6E-01	2,3E-01	3,0E-01	9,5E-02
Th	ppb	-2,9E-06	8,4E-04	1,6E-03	1,7E-03	1,6E-03	2,2E-03	2,2E-03	1,6E-03
U	ppb	1,0E+00	1,8E-01	8,2E-01	2,1E-01	1,2E-01	7,5E-02	1,5E-02	1,4E-02

LWP Périodes de basses eaux
(du 01/08/01 au 05/12/01, puis du 07/08/02 au 31/10/02)

HWP Périodes de hautes eaux
(du 18/12/01 au 24/07/02)

MÉCANISMES HYDROLOGIQUES ET HYDROCHIMIQUES IMPLIQUÉS DANS LES VARIATIONS SAISONNIÈRES DES TENEURS EN NITRATE DANS LES BASSINS VERSANTS AGRICOLES.

Différents types de cycles saisonniers de teneurs en nitrate dans les eaux superficielles des bassins versants sur socle sont observés. Dans la majorité des cas, les concentrations sont élevées en automne - hiver et diminuent progressivement pour atteindre leurs valeurs minimales en période estivale. Dans d'autres cas, les variations de concentration peuvent être inversées, c'est à dire minimales pendant les périodes de fort drainage et maximales pendant les périodes d'étiage estival.

Ce travail a permis d'identifier les processus hydrologiques et hydrochimiques impliqués dans les variations saisonnières des teneurs en nitrate dans les bassins versants sur socle. Il s'est basé sur l'étude du fonctionnement hydrologique et hydrochimique des bassins versants de Kerrien et Kerbernez (Finistère, France), présentant deux types de cycles différents. Une étude expérimentale de terrain, couplée à une approche de modélisation des transferts d'eau et de nitrate a été développée, afin d'identifier les caractéristiques physiques et chimiques des compartiments hydrologiques contribuant à l'alimentation des rivières. Les résultats montrent que pour le bassin versant de Kerbernez, les faibles amplitudes de variations des débits et des teneurs en nitrate sont dues à la contribution majeure d'un réservoir de volume important, le cycle de concentration étant attribué aux processus de mélange à l'intérieur de ce compartiment. Pour le bassin versant de Kerrien, le mélange entre deux compartiments marqués par une dynamique plus rapide, ainsi que des processus de dénitrification dans la zone humide de fond de versant expliquent l'amplitude plus importante des débits et variations de teneurs en nitrate dans la rivière.

L'approche de modélisation a montré que les écoulements d'eau dans les bassins versants étaient contraints par la distribution spatiale des paramètres hydrodynamiques plus que par la géométrie des réservoirs. La distribution spatiale des teneurs en nitrate dans les bassins versants, elle-même issue de l'histoire des apports agricoles dans le bassin, ainsi que les processus de dénitrification conditionnent le type de cycle saisonnier observé dans les rivières des bassins versants sur socle. Pour les deux bassins versants, la réponse de la nappe à une modification des conditions de recharge est marquée par des temps de mise à l'équilibre importants.

***Mot-clefs :** Modèles hydrologiques - Hydrologie - Eau - Chimie - Bassins versants - Piézométrie - Nitrates - Pollution agricole*