



HAL
open science

Transport de carbone organique dissous dans un bassin versant agricole à nappe superficielle

B. Morel

► **To cite this version:**

B. Morel. Transport de carbone organique dissous dans un bassin versant agricole à nappe superficielle. Sciences de la Terre. Agrocampus - Ecole nationale supérieure d'agronomie de rennes, 2009. Français. NNT: . tel-00440196

HAL Id: tel-00440196

<https://theses.hal.science/tel-00440196>

Submitted on 9 Dec 2009

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

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

Thèse de Doctorat

présentée devant
AGROCAMPUS OUEST

Pour obtenir le titre de Docteur d'Agrocampus Ouest
École doctorale Science de la Matière

Mention : sciences de l'environnement

par

Bruno Morel

Transport de Carbone Organique Dissous dans un bassin versant agricole à nappe superficielle

Préparée à l'UMR 1069 SAS (Sol, Agro- et hydro-systèmes, Spatialisation)
INRA / Agrocampus Ouest
65 rue de Saint-Brieuc, CS 84215, 35042 Rennes cedex

soutenue le 13 février 2009

devant le jury composé de :

Florentina Moatar, Professeur, Université François Rabelais, Tours, rapporteur
Jean Luc Probst, Directeur de Recherche au CNRS, EcoLab, Toulouse, rapporteur
Philippe Amiotte Suchet, Maître de Conférence, GEOSOL, Dijon, examinateur
Philippe MEROT, Directeur de Recherche, INRA Rennes, examinateur
Patrick Durand, Directeur de Recherche, INRA Rennes, directeur de thèse
Gérard Gruau, Directeur de Recherche au CNRS, CAREN, co-directeur de thèse



TABLE DES MATIERES

SOMMAIRE	1
LISTE DES FIGURES	4
LISTE DES TABLEAUX	8

<u>RESUME</u>	11
----------------------------	-----------

<u>INTRODUCTION GENERALE</u>	15
---	-----------

<u>CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE</u>	23
---	-----------

1. LE COD DES COURS D'EAU: DEFINITIONS, ROLES ET INTERETS	23
2. ETAT DE L'ART : VARIABILITE, SOURCES, MODES DE TRANSFERT, FACTEURS DE CONTROLE ...	25
2.1. VARIABILITE DU COMPARTIMENT COD DES COURS D'EAU	25
3. SOURCES DU COD	31
3.1. LE COD ALLOCHTONE.....	31
3.2. LE COD AUTOCHTONE	36
3.3. ARGUMENTS EN FAVEUR D'UNE ORIGINE PRINCIPALEMENT ALLOCHTONE DU COD DES COURS D'EAU	37
3.4. MECANISMES DE TRANSFERTS ET FACTEURS DE CONTROLE DES APPORTS DE COD ALLOCHTONE	38
4. QUESTIONS EN SUSPENS	40
4.1. LOCALISATION DES SOURCES ET PART DES ECOULEMENTS DE SURFACE ET DE SUBSURFACE	40
4.2. NATURE EXACTE DU RESERVOIR A L'ORIGINE DU COD ET MECANISMES DE REGENERATION	41
4.3. SIGNIFICATION DES TENDANCES LONG-TERMES A LA HAUSSE.....	41
5. ENJEUX ET APPORTS POSSIBLES DE LA MODELISATION	44
6. CONCLUSION	46

<u>CHAPITRE II : PRESENTATION DU BASSIN VERSANT DE KERVIDY-NAIZIN ET DES DONNEES ACQUISES SUR CE BASSIN-VERSANT, ET UTILISEES DANS CETTE THESE</u>	51
--	-----------

1. CONTEXTE	51
1.1. CHOIX DU BASSIN VERSANT EXPERIMENTAL DE KERVIDY-NAIZIN	51
1.2. CARACTERISTIQUES DU BASSIN VERSANT	52
2. EQUIPEMENT ET DONNEES DISPONIBLES	59
2.1. EQUIPEMENTS	59
2.2. DONNEES DISPONIBLES.....	60
2.3. METHODOLOGIE GENERALE	64
3. CONCLUSION	65

<u>CHAPITRE III : SOURCES OF DISSOLVED ORGANIC CARBON DURING STORMFLOW IN A HEADWATER AGRICULTURAL CATCHMENT</u>	69
---	-----------

1. INTRODUCTION	69
2. MATERIALS AND METHODS	71

2.1. SITE DESCRIPTION.....	71
2.2. SAMPLING.....	72
2.3. CHEMICAL ANALYSIS.....	73
2.4. THE ENDMEMBER MIXING APPROACH AND ITS APPLICATION TO DOC DYNAMICS.....	73
2.5. STATISTICAL ANALYSIS.....	74
3. RESULTS.....	75
3.1. HYDROLOGY.....	

4.2. EVIDENCE FOR A TRANSCIENT ROLE OF HYDROCLIMATIC VARIABILITY ON MEAN ANNUAL DOC CONCENTRATIONS	141
5. CONCLUSION	142
6. REFERENCES.....	142

CHAPITRE VI : MODELISATION 149

1. INTRODUCTION.....	149
2. MATERIELS ET METHODES	150
2.1. MODELISATION HYDROLOGIQUE	150
2.2. MODELISATION DES CONCENTRATIONS EN COD	156
3. RESULTATS	160
3.1. MODELISATION DES DEBITS.....	160
3.2. MODELISATION DES FLUX ET DES CONCENTRATIONS EN COD	168
4. DISCUSSION.....	180
4.1. HYPOTHESES DE FONCTIONNEMENT.....	180
4.2. COMPARAISON METHODE BV – METHODE ZBF	183
4.3. COMPARAISON AVEC DES MODELES EXISTANTS	184
5. CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....	185

CONCLUSION GENERALE..... 189

BIBLIOGRAPHIE GENERALE..... 197

Liste des figures

- Figure I.1 : Le COD en tant qu'élément du cycle du carbone (Schimel, 1995). Les stocks de carbone des différents réservoirs ainsi que les flux de carbone sont respectivement présentés en GtC et GtC.an^{-1} . 25
- Figure I.2 : Graphiques illustrant la variabilité temporelle des teneurs en COD dans les cours d'eau. Ici le cas des rivières de Grande Bretagne (d'après Evans et al., 2005). 26
- Figure I.3 : Figures illustrant la présence de corrélations linéaires entre flux d'eau et flux de COD dans des rivières de Bretagne. Les flux sont exprimés en $\text{l.s}^{-1}.\text{ha}^{-1}$ (eau) et en $\text{kg.ha}^{-1}.\text{an}^{-1}$ (COD) et calculés sur une base annuelle (d'après Gruau, non publié). 28
- Figure I.5 : Evolution comparée des concentrations moyennes en COD dans des cours d'eau de Bretagne (Yar et Léguer) et d'Angleterre (Brooken Scar). Outre la tendance marquée à la hausse des valeurs dans le temps, on note la présence de cycles mettant en œuvre des alternances d'années à fortes concentrations et d'année à plus faibles concentrations. Des comparaisons avec les variations de pluviosité ou de débit montrent que les années à fortes concentrations correspondent aux années pluvieuses, les années à faibles concentrations correspondant aux années plus sèches; d'où l'origine climatique supposée de la cyclicité (d'après Worrall et al., 2003; Gruau et al., 2006b). 30
- Figure I.6 : Evolution comparée des concentrations moyennes en COD dans les rivières et lacs d'Europe du Nord et d'Amérique pour la période 1995-00. 88% des masses d'eau figurées sur la carte ont vu leur teneur en COD augmenter sur cette période, les autres ne montrant pas de tendance significative ou des tendances à la baisse (d'après Monteith et al., 2007). 31
- Figure I.10 : Devenir et principales transformations de la MOD (COD autochtone) issue du phytoplancton et des macrophytes présents dans les cours d'eau. Les flèches représentent les flux entre les compartiments organiques particuliers des organismes (POC) et les compartiments dissous de haut (HMW DOM) et de bas (LMW DOM) poids moléculaires générés dans la colonne d'eau par ces mêmes organismes. D'après Bertilsson and Jones (2003). 37
- Figure I.12 : Evolution de la concentration moyenne annuelle en COD de captages en rivière de l'ouest de la France disposant d'un suivi haute fréquence (1 mesure par jour) de la teneur en COD (d'après Jardé et al., 2007b; Gruau et al., non publié). 42
- Figure II.1: Présentation du bassin versant de Kervidy. 52
- Figure II.2 : Carte pédologique du bassin. 54
- Figure 3: Altitudes du bassin versant de Kervidy (MNT, 20 m) (Viaud, 2004). 55
- Figure II.4: Caractéristiques des berges le long du cours d'eau du Coët Dan, bassin versant de Kervidy-Naizin en 2005. 56
- Figure II.5: Présentation des moyennes annuelles des précipitations, des débits et des températures de l'air sur la période 1993-2005. Les années considérées sont des années hydrologiques (i.e 1er septembre au 31 août). 57
- Figure II.6 : Carte du parcellaire et de l'occupation du sol sur le bassin versant du Coët-Dan (Données 2000). 58
- Figure II.7 : Série temporelle des concentrations en COD à l'exutoire du bassin-versant telle que fournie par les suivis longue durée, haute-fréquence réalisés sur ce bassin versant. 60
- Figure II.8 : Série temporelle des concentrations en COD mesurées à trois profondeurs (5-10 cm, 15-20 cm et 35-40 cm) dans le sol de la zone humide du Mercy. 61

Figure II.9 : Série temporelle des concentrations en COD à l'exutoire du bassin-versant telle que fournies (i) par les suivis longue durée et (ii) par le suivi de crue, entre février et avril 2006.	62
Figure II.10 : Séries temporelles des débits moyens journaliers et des pluies journalières obtenues respectivement à l'exutoire et à la station météorologique.	63
Figure II.11 : Séries temporelles des hauteurs de nappe suivies dans la zone humide du Mercy et sur le versant (Transect de Kerolland).	63
Figure II.12 : Séries temporelles des températures de l'air et du sol (à 50cm) obtenues à la station météorologique.	64
Figure III.1 : Location map of the Kervidy catchment (Brittany, France) showing the different sampling sites. The measured groundwater levels (dashed lines in the two insert figures) are indicated for a wet period (February). Grey areas located on both sides of stream channel network indicate the maximum extension of wetland zones.	71
Figure III.2 : Cumulative rainfall amount for hydrological year 2005-06 as compared to cumulative annual rainfall amount averaged over the past 10 last years. The letters refer to the three series of storm events.	75
Figure III.3 : Rainfall (bars) and stream discharge (line) during the study period and extension of the three series of storm events (A, B and C).	76
Figure III.4 : Comparison between the dynamics of stream discharge and the dynamics of the water table depth in the wetland and hillslope domains.	77
Figure III.5 : Temporal variations of discharge rate, DOC concentrations (a) and sulphate, chloride and nitrate concentrations (b) in the stream at the outlet of the Kervidy catchment.	78
Figure III.6: Discharge vs. DOC relationships for each event showing hysteresis patterns (arrows indicate chronology).	79
Figure III.7: Stream discharge vs DOC concentration for the eight investigated storm events.	80
Figure III.8: Temporal variations of DOC concentrations in wetland soil water (Sw2), shallow groundwater (Pz3) and rainfall.	81
Figure III.9: Endmember mixing diagrams regrouping all events with (a) DOC vs sulphate, (b) DOC vs nitrate and (c) sulphate vs nitrate. Symbols \circ , \diamond , \blacksquare , \blacktriangle and \times refers, respectively, to data measured in stream water, wetland water, hillslope water, groundwater and rainfall. Bars represent minimum and maximum values measured during the study period.	82
Figure III.10 : Comparison between simulated (\blacktriangle) and measured (\circ) in-stream chloride concentrations for event 3 (a) and 6 (b).	83
Figure III.11: End-member contributions for the eight events.	84
Figure III.12 : (a) Mean relative water contribution of end-members and (b) relative DOC flux contribution for each storm event.	85
Figure IV.1 : Evolution des concentrations en COD au cours d'eau entre 1999 et 2006.	97
Figure IV.2 : Variations des concentrations en COD dans l'eau du sol à plusieurs profondeurs (5-10 cm, 15-20 cm et 35-40 cm).	97
Figure IV.3 : Débits à l'exutoire du bassin versant de Kervidy-Naizin entre 1999 et 2006.	98
Figure IV.4 : Décomposition des concentrations en COD hors crue et en crue à l'exutoire du bassin versant de Kervidy-Naizin sur la période 1999-2006.	99

Figure IV.5 : Histogramme des lames d'eau écoulées annuellement à l'exutoire du bassin versant de Kervidy-Naizin pendant la période d'étude.	101
Figure IV.6 : Moyenne saisonnière des débits ($l.s^{-1}$) pour chacune des modalités ED, DHC, et DC.	103
Figure IV.7 : Variations des hauteurs de nappe dans la zone de bas fond du Mercy.	104
Figure IV.8 : Relation entre les moyennes saisonnières arithmétiques des concentrations en COD et les moyennes saisonnières pondérées des débits.	105
Figure IV.9 : Moyennes saisonnières des concentrations en COD pour les modalités ED, DHC, et DC.	106
Figure IV.10 : Relation entre les concentrations en COD mesurées au cours d'eau et les débits.	108
Figure IV.11 : Relation entre les concentrations journalières en COD en période d'inter-cruet les débits pendant la période estivale.	109
Figure IV.12 : Relations entre les concentrations moyennes saisonnières en COD et les débits moyens saisonniers.	110
Figure IV.13 : Comparaison entre les variations du niveau de nappe dans les zones de bas fond (HnappeZBF) et les concentrations en COD au cours d'eau mesurées hors crue. Les zones grisées représentent les périodes de saturation des horizons de surface des zones de bas fonds. Nous considérons sur ce graphique des années hydrologiques.	111
Figure IV.14 : moyenne automnale, hivernale et printanière des concentrations en COD mesurées en fonction du niveau de nappe moyen observé l'été précédent pour chacune des années hydrologiques suivies.	112
Figure IV.15 : Relation entre la concentration en COD dans le sol et la température du sol entre janvier et mai 2005.	113
Figure IV.16 : Effet des modalités de chacun des facteurs (climat, saison et régime hydrologique) sur les concentrations en COD. L'abréviation NS signifie « non significatif ».	116
Figure IV.17 : moyenne automnale des concentrations en COD mesurées en fonction de la température du sol à 50 cm observée l'été précédent pour chacune des années hydrologiques suivies.	119
Figure IV.18 : Contribution relative des apports allochtones et des apports liés à la production autochtone au cours d'eau pendant la période estivale. L'axe des abscisses débute au 1 ^{er} Juin. Les années considérées sont des années hydrologiques. La part de la production autochtone est représentée par la partie grisée.	122
Figure V.1 : Location map of the Kervidy-Naizin catchment (Brittany, France) showing the different sites of data collection. The measured groundwater levels (dashed lines in the two insert figures) are indicated for a wet period (February). Discontinuous patterned areas located on both sides of the stream channel network show the location of wetland zones.	129
Figure V.2 : Time-series showing daily variations in rainfall and discharge (a), water table depth (b), and air and soil temperature.	135
Figure V.3 : Annual rainfall and stream discharge along the monitoring period.	136
Figure V.4 : Ranked daily DOC fluxes VS proportion of time. Daily fluxes are calculated multiplying daily DOC concentrations with daily stream discharge.	138
Figure V.5 : Mean annual measured and volume-weighted DOC concentrations for the Kervidy-Naizin.	139

Figure V.6 : Annual measured DOC fluxes VS annual stream discharge.	140
Figure VI.1 : Schématisation par réservoir du fonctionnement de TopModel (Perrin, 2000)	151
Figure VI.2 : Schématisation des réservoirs dans Topmodel (Saulnier, 1996)	153
Figure VI.3 : Nouvelle décomposition des écoulements calculée avec TopModel	154
Figure VI.4 : Relation entre la contribution relative de la production autochtone et les débits en période d'inter-crue pendant la saison estivale.	158
Figure VI.5 : Calibration de la production autochtone en fonction des débits.	159
Figure VI.6 : Comparaison entre les débits simulés et les débits observés.	161
Figure VI.7 : Comparaison entre les débits simulés et les débits observés pour deux années humides.	162
Figure VI.8 : Comparaison entre les débits simulés et les débits observés pour deux années sèches.	163
Figure VI.9 : Contribution de chacun des écoulements par année hydrologique, exprimée en mm.	164
Figure VI.10 : Variations temporelles des contributions relatives des différents écoulements selon l'approche BV (a) et selon l'approche ZBF (b).	166
Figure VI.11 : Moyennes annuelles des contributions relatives des différents écoulements selon l'approche BV (a) et selon l'approche ZBF (b). Les années considérées sont des années hydrologiques.	167
Figure VI.12 : Modélisation des concentrations avec le modèle N°1 (approche BV et ZBF, concentrations constantes, pas de production autochtone).	168
Figure VI.13 : Comparaison entre les concentrations en COD mesurées et simulées avec le modèle n°1 pour deux années humides.	169
Figure VI.14: Comparaison entre les concentrations en COD mesurées et simulées avec le modèle n°1 pour deux années sèches.	170
Figure VI.15 : (Flux de COD observés annuels – Flux de COD simulés annuels) par rapport aux flux observés annuels. Les années représentées sont des années hydrologiques.	171
Figure VI.16 : Moyennes annuelles des contributions massiques relatives en COD des différents écoulements selon l'approche BV (a) et selon l'approche ZBF (b). Les années représentées sont des années hydrologiques.	172
Figure VI.17 : Evolution des concentrations en COD pour les écoulements de surface et subsurface (modèle n°2 selon la méthode employée).	173
Figure VI.18 : Relation entre les flux annuels de COD exportés calculés à partir de l'estimateur de Beale et les flux annuels de COD simulés (approche n°2, modèle 3).	174
Figure VI.19 : Comparaison entre les concentrations en COD mesurées et simulées avec le modèle n°1 et 2 pour deux années humides.	175
Figure VI.20 : Comparaison entre les concentrations en COD mesurées et simulées avec le modèle n°1 et 2 pour deux années sèches.	176
Figure VI.21 : Comparaison entre les concentrations en COD mesurées et simulées avec le modèle n°2 et n°3 pour deux années humides.	178

Figure VI.22 : Comparaison entre les concentrations en COD mesurées et simulées avec le modèle n°2 et n°3 pour deux années sèches. 179

Figure VI.23 : Boîtes à moustaches pour les concentrations en COD mesurées et simulées. 184

Liste des tableaux

Tableau II.1: Teneur en carbone organique des sols du bassin versant de Kervidy-Naizin. 54

Table III.1: Carbon content of soil samples collected at various depths along a transect from bottom wetland area up to the cultivated slope. 72

Table III.2: Mean, maximum and minimum in-stream concentrations for DOC, NO₃⁻, SO₄²⁻ and Cl⁻ during the study period; values in parentheses are standard deviations. 80

Table III.3: Standard errors between observed and simulated in-stream Cl⁻ concentrations for the eight events. 81

Table III.4: Results of the multivariate stepwise regression with the DOC peak concentration as the dependent variable. 86

Tableau IV.1 : Résultats des tests effectués avec le coefficient de Spearman. La 1^{ère} ligne indique la valeur du coefficient de Spearman, la 2^{nde} la probabilité critique et la 3^{ième} le nombre de données inclus dans l'analyse. 114

Tableau IV.2 : Résultats issus de l'analyse par régression multiple ascendante. 114

Tableau IV.3 : Pourcentage de variance des concentrations en COD expliquée par les facteurs climat, saison et régime hydrologique. 115

Table V.1: Seasonal trend analysis for the DOC concentrations and hydroclimatic variables collected during the course of this study. 137

Table V.2: Mean annual DOC concentrations for the Kervidy-Naizin stream during the study period. 139

Tableau VI.1 : Comparaison statistique de la qualité des simulations des concentrations et flux journaliers de COD des différents modèles. 177

Remerciements

Une thèse n'est pas une fin en soi, mais c'est un moment particulier dans la vie d'un jeune chercheur souvent éprouvant mais très formateur. Il reste, une fois ce travail accompli, un après à construire. Aussi, au moment de passer ce cap, je ne peux pas ne pas penser à tous ceux qui, de près ou de loin, auront contribué à ce bel effort car, si l'épreuve est individuelle, ses implications sont multiples.

Les premiers remerciements vont à celui qui a partagé ce doctorat au quotidien à mes côtés. Celui qui m'a épaulé dans les moments difficiles. J'ai eu la chance de commencer ce travail en ta compagnie Luc. Ta clairvoyance et tes conseils toujours pertinents m'ont permis de progresser à la fois dans ma vie professionnelle et privée. Comme tu l'as bien dit dans tes remerciements ces nombreux moments passés avec toi sur la pelouse de l'arboretum, dans le bureau...ont fait que cette expérience professionnelle aura été une grande leçon de vie. En tout cas je suis très heureux d'avoir fait ta connaissance et j'espère que l'on restera proche.

J'adresse aussi mes remerciements aux nombreuses personnes de l'unité qui m'ont soutenu de loin ou de près et qui font régner au sein de l'unité une chaleureuse ambiance. Parmi ces collègues et amis je remercie : Julie, Nanou, Olivier, Thierry, Matthieu, les Nicos, Yannick H et F, Karine, Sophie, les Cedrics, Jordy, Catherine, Pierre, Christophe, Josette, Monique, Geneviève, Zahra, Odile, Chantal, Philippe, Fabien, Joel, Sylvain, Salim, Gilles, les Rémy, Vincent, Maryvonne, Didier, Virginie, Françoise, Blandine, Gilles, Nouraya, Michèle, Valérie, Christian, Muhamad, François, Mickael, Armelle, Annie, Laurence, Paul, Hayo et Santiago. Découvrir le monde de la recherche dans cette unité a été un réel plaisir. Alors merci à tous et continuez à dispenser cette bonne humeur !

Enfin ce travail n'aurait pu être mené à bien sans la confiance, la générosité et surtout la patience de mes encadrants directs. A ce titre je tiens chaleureusement à remercier Anne, Jérôme ainsi que mes directeur et co-directeur, Patrick et Gérard. L'aboutissement de cette thèse est en soit un remerciement au soutien sans cesse renouvelé dont ils ont tous fait preuve.

Famille et Amis, vos preuves d'amour ou de sympathie ont toujours été pour moi un soutien essentiel. Je vous remercie très sincèrement. Gros bisous à vous.

Un autre remerciement et non des moindres va à ma femme qui a partagé (et subit parfois) avec moi les moments les plus durs et les plus forts. Ces quatre années ont été très riches de ce côté ci, un appartement, un mariage et maintenant un bébé. Tu n'as eu de cesse de me supporter dans les moments les plus difficiles ne doutant jamais de moi. Au delà des mots, Merci mon ange. Je t'aime!

Une thèse est la somme d'un travail collectif où l'apport de chacun, bien que d'importance inégale est indispensable. Alors une dernière fois merci à tous.

Résumé

Cette thèse s'inscrit dans le cadre général de l'identification des facteurs à l'origine de l'augmentation des concentrations en carbone organique dissous (COD) observée ces dernières années dans un grand nombre de rivières d'Europe et d'Amérique du Nord. Elle vise à mieux comprendre les mécanismes de transfert du COD des sols vers les rivières, et à identifier et quantifier le rôle de l'hydro-climat et de sa variabilité sur la production et le transfert de COD.

Pour atteindre cet objectif, une série long-terme (8 ans) et haute-fréquence décrivant la variabilité des teneurs en COD enregistrée dans la rivière à l'exutoire du bassin-versant agricole de Kervidy-Naizin (ORE Agrhys) a été confrontée à la variabilité des principaux facteurs hydroclimatiques censés contrôler la production et le transfert de COD (pluviométrie, débit, hauteur des nappes, température de l'air et du sol). Cette analyse a été complétée par une analyse des résultats obtenus (teneurs en COD; débits de l'eau) lors du suivi au pas de temps horaire de 8 événements de crue survenus sur ce même bassin. Ce travail d'acquisition et d'analyse de données a été complété par un travail de modélisation qui a permis de tester certaines des hypothèses avancées suites à l'analyse des données de terrain.

Ces travaux ont permis d'identifier les horizons superficiels des sols des zones de bas fond comme la principale source de COD. Les apports de COD en provenance de ces zones représente l'essentiel du flux de COD transitant à l'exutoire de l'automne jusqu'au printemps, cette composante allochtone étant relayée par une composante autochtone (phytoplancton) en été. L'analyse des variations saisonnières des apports allochtones de COD révèle la présence de deux compartiments producteurs de COD au niveau du sol: i) un compartiment mobilisé uniquement en automne, dont la taille est finie et paraît être sous la dépendance de l'amplitude du retrait en profondeur de la nappe l'été précédent (de fait, la taille de ce compartiment apparaît positivement corrélée avec la profondeur d'enfouissement estivale); ii) un compartiment mobilisé en hiver et au printemps, dont la taille paraît, elle, indépendante des conditions climatiques. Nous supposons que ce deuxième compartiment correspond au fond humique "ancien" des sols des zones de bas fond, la nature du premier compartiment restant, elle, à élucider. La location des zones sources du COD au zones humides de bas-fond telle que déduite par l'analyse des données acquises sur le bassin-versant agricole de Kervidy-Naizin est comparable aux résultats publiés sur des bassins versants forestiers et alpins. Ainsi, l'activité agricole intensive pratiquée sur ce bassin-versant ne semble pas avoir d'effet sur la dynamique du transfert du COD, alors qu'elle modifie profondément la chimie de l'eau (teneur en nitrate de 80 mg.l^{-1} en moyenne à l'exutoire).

Dans le cas du bassin-versant étudié, les variables hydro-climatiques telles que la température et/ou la hauteur de nappe n'influencent les transferts de COD qu'à l'échelle d'une saison, l'automne. Aucun effet n'est détecté à l'échelle annuelle. En particulier, l'épisode caniculaire de 2003

ou l'augmentation progressive de la profondeur estivale de la nappe enregistrée sur la période d'étude ne créent pas d'augmentation long-terme de la teneur moyenne annuelle en COD celle-ci restant stable ($5,5 \text{ mg.l}^{-1}$). Ce résultat suggère que le réchauffement climatique actuel n'est probablement pas la cause de l'augmentation des teneurs en COD observées dans beaucoup de rivières de part le monde.

Le travail de modélisation a permis de confirmer certaines des hypothèses issues de l'analyse des données de terrain, notamment la localisation de la source principale du COD dans les horizons superficiels des sols des zones de bas de versant, ou l'existence d'une production autochtone de COD dans la rivière en été. Néanmoins des travaux complémentaires semblent nécessaires pour déterminer la nature exacte des sources du COD (notamment en automne) ainsi que leur dynamique de production et de décomposition. Plusieurs pistes sont évoquées et brièvement discutées en fin de thèse.

Introduction générale

Introduction générale

Depuis une vingtaine d'années, une tendance à l'augmentation des concentrations en carbone organique dissous (COD) est observée dans un certain nombre de rivières et de lacs d'Europe (Monteith and Evans, 2000; Freeman et al., 2001b; Worrall et al., 2003; Evans et al., 2005; Jardé et al., 2007). Cette augmentation détériore la qualité des milieux aquatiques à plus d'un titre :

- biologiquement, en affectant les réserves d'oxygène des milieux aquatiques (Wetzel, 1992);
- chimiquement, en stabilisant la présence de micro-polluants métalliques et organiques en solution, favorisant ainsi leur mobilité et leur éventuelle migration au sein de la chaîne trophique (Campbell et al. 1992, Miskimmin et al. 1992, Driscoll et al. 1995);
- physiquement, en modifiant les propriétés optiques des milieux aquatiques, réduisant ainsi l'activité photosynthétique (Davies-Colley and Vant, 1987).

En outre, elle représente une menace pour la santé humaine lorsque les eaux affectées sont utilisées pour produire de l'eau potable, la présence de COD dans les eaux favorisant la formation de sous-produits cancérigènes de type trihalométhane ou acide haloacétique lors du processus de chloration (Kitis et al., 2004).

Sur un autre plan, les flux de carbone organique dissous dans les eaux sont une composante importante du cycle externe du carbone, sous haute surveillance actuellement en raison de son rôle dans les changements climatiques.

Pour toutes ces raisons, les causes des tendances observées sur les concentrations de COD sont un thème de recherche en pleine actualité, qui mobilise les chercheurs de différentes disciplines.

Le COD, présent dans toutes les eaux de surface du monde en particulier sous la forme d'acides fulviques et humiques, est responsable de la coloration brunâtre des eaux. Son étude a tout d'abord été abordée par Berzelius (1806) dans un travail sur la qualité des eaux potables. En 1921, Naumann considérait les eaux brunâtres riches en COD comme appartenant à une classe extrême d'oligotrophie. Les travaux majeurs concernant l'identification, l'origine, la classification et le transport de COD sont apparus dans les années 80 (Stevenson, 1985 ; Thurman, 1985 ; Malcolm, 1985).

De façon générale, le COD présent dans les rivières et les lacs peut-être soit d'origine autochtone, soit d'origine allochtone. Le COD autochtone est le produit soit de la décomposition des biomasses végétales et animales présentes au sein des masses d'eau (phytoplancton, zooplancton, macrophytes,...) soit de leur activité métabolique. Le COD allochtone provient lui du bassin versant, avec les sols et éventuellement les rejets urbains et industriels comme sources principales .

Suivant les contextes géographiques le type de cours d'eau et les conditions climatiques, ces deux sources peuvent être d'importance très variable.

Deux arguments au moins plaident en faveur d'une dominance du compartiment allochtone dans le cas des cours drainant des bassins versants de petits ordres de Strahler (<5), avec au sein de ce compartiment une dominance du réservoir sol :

- le synchronisme observé entre les pics de concentrations en COD et les pics des débits (Worrall et al, 2003; Evans et al., 2005);
- l'âge ancien et la composition en isotopes stables de la MO dissoute des rivières (Evans et al. 2007).

Cependant la nature et l'origine exacte du COD produit au niveau du sol et exporté vers les rivières par les eaux de drainage fait toujours débat. En effet, la question de la part relative du COD provenant de la litière récente du sol, des acides humiques et fulviques constituant le fond organique du sol, ou de la biomasse microbienne du sol et de ses métabolites demeure une question largement ouverte (voir Kalbitz et al., 2001, pour une revue).

Une autre question largement ouverte concerne l'origine et la signification des variations temporelles des concentrations en COD dans les rivières. Outre les tendances pluriannuelles à la hausse déjà mentionnées, les concentrations en COD varient en effet à deux autres échelles de temps dans les rivières: i) à l'échelle des saisons avec des concentrations en COD souvent maximales à l'automne, au moment de la reprise des écoulements; ii) à l'échelle journalière, avec des concentrations en COD plus élevées pendant les épisodes de crue que pendant les phases d'inter-crue.

Les variations pluri annuelles, et notamment les tendances à la hausse, ont fait l'objet de nombreux travaux en partie en raison des liens supposés existant entre le transfert de COD par les rivières, le cycle externe du carbone et le climat (Freeman et al., 2001; Worrall et al., 2003, 2004, 2005, 2008; Evans et al., 2005; 2007; Monteith et al., 2007; Jardé et al., 2007; Eimers et al., 2008). Les premières hypothèses avancées pour expliquer l'augmentation sur le long terme des concentrations en COD dans les rivières reposaient sur le rôle majeur des facteurs hydroclimatiques que sont la hauteur de nappe et la température, via leur capacité à stimuler la production de COD au niveau du sol (e.g. Freeman et al., 2001). Néanmoins un travail récent (Monteith et al., 2007) a remis en cause ces hypothèses explicatives, en montrant que l'augmentation des teneurs en COD pouvait être liée au destockage d'un compartiment COD récent qui se serait adsorbé sur la phase solide du sol pendant les périodes de retombées acides qui ont prévalu entre les années 1960 et la fin des années 1990. Cependant d'autres travaux récents conduits par Evans et al. (2007) ont montré que le COD présent dans certaines rivières d'Angleterre comportait un compartiment ancien d'âge >100 ans, remettant quelque peu en cause cette hypothèse. Le débat sur l'origine et la signification des tendances long-termes à la hausse de la concentration en COD des rivières reste donc largement ouvert.

Les variations à plus petites échelles de temps (saisons et épisodes de crue-inter crue) posent, quant elles, d'autres types de questions, notamment celle i) du rôle exact des facteurs hydrologiques sur le transfert du COD, ii) de la localisation spatiale des sources du COD dans les bassins versants, et iii) de la nature des mécanismes par lequel le COD est produit au niveau du sol. Le rôle de l'anthropisation et notamment des pratiques agricoles est également posé. Sur ce dernier plan, il convient de rappeler que les variations des teneurs et flux de COD aux échelles de temps courtes à intermédiaires ont surtout été étudiées dans des contextes alpins et forestiers (Boyer et al.,

1996; 1997; Mulholland, 1997 ; Royer et al., 2005). De fait, très peu d'études traitent de la dynamique du COD dans des bassins versants agricoles, et ce alors que beaucoup des rivières concernées par des augmentations long-terme de leur teneur en COD drainent précisément des régions d'agriculture intensive (e.g. Jardé et al, 2007). Il est clair que les pratiques agricoles, par les modifications de végétation et de géométrie des circulations de l'eau qu'elles occasionnent peuvent avoir un impact non négligeable à la fois sur la production de COD et sur son transport (Kalbitz et al., 2001; Chantigny, 2003). D'où l'intérêt de se pencher sur le rôle des pratiques agricoles sur les transferts de COD.

La nature exacte des mécanismes par lesquels le COD exporté du sol vers les rivières se régénère au niveau du sol et la vitesse à laquelle cette régénération s'opèrent font également débat. De fait, le réservoir de COD mobilisable par les écoulements à un instant t semble être fini, et apparaît considérablement plus petit que le réservoir organique total du sol. Ceci est déduit du fait que les concentrations dans les rivières diminuent généralement au cours d'une année hydrologique, pour ré-augmenter au début de l'année hydrologique suivante, les concentrations les plus fortes étant généralement observées lors des premières crues d'automne, (Heikkinen, 1989 ; Naden and McDonald, 1989 ; Ivarsson and Jansson, 1994a; Scott et al., 1998). La répétition de ces deux caractéristiques (épuisement apparent du réservoir COD en hiver et au printemps; reconstitution apparente du réservoir en été) pose la question des mécanismes par lesquels le COD se régénère, et la question de la vitesse de cette régénération et des facteurs la favorisant avec, concernant ce dernier point la question clé du rôle des facteurs hydro-climatiques. Là encore, les hypothèses sont multiples et non tranchées. Les principales incluent (voir Kalbitz et al., 2001, pour une revue): i) un effet de dessiccation du sol en été rendant accessible à la dissolution des molécules organiques qui ne l'était pas antérieurement; ii) la dégradation d'une partie de la litière de l'année; iii) la solubilisation de débris de bactéries aérobies stimulées dans leur développement par la sécheresse du sol et les températures élevées de l'été.

Une autre question en suspens porte sur le rôle de la production autochtone dans les petits cours d'eau. Bien que la littérature indique que cette influence semble diminuer à mesure que l'ordre de Strahler du cours d'eau est petit, certains auteurs n'ont pu expliquer l'augmentation des concentrations en COD observée en été dans certains petits cours d'eau autrement qu'en faisant appel à une source autochtone de COD (Boyer et al., 2000). Comprendre l'origine et la signification des variations saisonnières des concentrations en COD dans les petits cours d'eau nécessitent donc de prendre en compte l'éventualité d'une contribution autochtone en été.

Traiter la question des mécanismes impliqués dans le transfert sol-rivière du COD nécessite d'adapter l'échelle temporelle d'investigation à celle de la dynamique de ce transfert. Paradoxalement peu d'auteurs se sont intéressés à la dynamique du COD à l'échelle de la crue - i.e. à l'échelle de l'heure dans le cas de petits cours d'eau – alors que les crues constituent pourtant les principaux épisodes au cours desquels du COD est transféré du sol vers les rivières (Grieve, 1984, 1990 ; Chapman et al., 1993 ; Worrall et al., 2002 ; Cooper et al., 2007). Le principal mécanisme avancé dans la littérature pour expliquer les variations de concentrations et de flux de COD à la rivière à

l'échelle de la crue est l'hypothèse de chasse ou "flushing" en anglais. Dans cette hypothèse, le COD produit dans les horizons superficiels du sol est lessivé par les écoulements de surface prenant place dans les zones de bas fonds (Dosskey and Bertsch, 1994 ; Boyer et al., 1997 ; Brooks et al., 1999). Ce lessivage par remontée de nappe dans les zones de bas-fond se traduit dans la rivière par un synchronisme entre les pics de débits et les pics de concentration en COD et par une diminution des teneurs en COD dans les sols proches du cours d'eau (Boyer et al., 1997). L'acquisition de concentrations de COD au pas de temps horaire est donc essentielle si l'on veut pouvoir préciser les mécanismes de transfert du COD des sols vers les rivières et l'origine spatiale du COD dans les bassins-versants.

Objectifs généraux de la thèse

Répondre aux différentes questions passées en revue ci-dessus passe, en partie, par l'acquisition de données de concentration en COD dans des rivières aux pas de temps requis (horaires pour les crues, journalières sur plusieurs années pour les tendances) et par la confrontation de ces données à la variabilité des principaux paramètres hydro-climatiques censés contrôler la genèse et le transfert du COD à l'échelle du bassin-versant (pluviométrie, température de l'air et du sol, débit, hauteur de nappe). La confrontation des séries-temporelles acquises au niveau des rivières avec des séries temporelles de l'évolution de la teneur en COD dans les sols est également un moyen d'approche, comme l'est la modélisation couplée des transferts d'eau et de COD à l'échelle du bassin versant. C'est cet ensemble d'approche, mariant l'analyse comparative de séries temporelles de données de concentrations en COD et de données hydro-climatiques, et la modélisation couplée hydro-géochimique à l'échelle du bassin versant que nous avons utilisée dans cette thèse, en nous appuyant sur le bassin versant expérimental de Kervidy-Naizin, bassin-versant sur lequel existe les séries temporelles de longue durée et à haute fréquence des variables hydro-climatiques et hydro-chimiques requises (présence notamment sur ce bassin versant de dix ans de mesures des concentrations en COD à l'exutoire au pas de temps journalier).

- Les chroniques existantes de concentrations en COD à l'exutoire du bassin versant de Kervidy-Naizin utilisé comme site de terrain dans ce travail ont été complétées par des suivis de crue, spécialement réalisés pour cette thèse. Comme nous l'avons indiqué plus haut, l'étude de la dynamique du COD à l'échelle de la crue est essentielle si l'on veut déterminer le rôle de l'hydrologie sur les transferts. Cette étape est aussi nécessaire si l'on souhaite utiliser la modélisation pour tester des hypothèses sur les mécanismes de transfert et la localisation spatiale des sources de COD dans les BV,
- construire des scénarii d'évolution de la teneur en COD des eaux de surface en réponse par exemple aux changements du climat pour peu que les relations entre climat et stock de COD disponible au niveau du sol soient élucidées et formalisées mathématiquement.

Parmi les modèles qui se sont intéressés à la dynamique du COD, beaucoup se sont concentrés sur son transfert dans une colonne de sol (Neff and Asner, 2001 ; Michalzik et al., 2003 ; Fröberg, 2004), mais peu ont abordé la modélisation du COD à l'échelle du bassin versant. Les

premiers, très complets et de type mécaniste sont difficiles à extrapoler pour une modélisation à l'échelle du bassin. Les seconds sont le plus souvent des modèles statistiques dans lesquels les hypothèses utilisées se basent généralement sur une simple relation entre les teneurs en COD et les débits n'expliquant que 50 % de la variabilité des flux de COD à la rivière (Eckhardt and Moore, 1990; Clair et al., 1994). Ces derniers ne permettent ni test d'hypothèses, ni extrapolations. La modélisation des transferts de COD à l'échelle du bassin-versant reste donc également un domaine très ouvert. Jeter les bases d'une modélisation couplée hydro-géochimique qui permette de mieux comprendre les mécanismes impliqués dans le transfert du COD des sols vers les eaux de rivière et la nature des facteurs contrôlant de ces transferts est un des objectifs centraux de cette thèse.

En résumé, les points spécifiques faisant actuellement débat dans la littérature et auxquels le présent travail a tenté d'apporter des réponses portent sur :

- la localisation spatiale des sources de COD dans les paysages et la contribution relative des flux de surface et de subsurface; la dynamique du COD en crue et l'évolution de cette dynamique lors d'épisodes de crue successifs;
- la taille du stock de COD disponible au niveau du sol, sa dépendance aux flux d'eau écoulés, et les mécanismes par lequel ce stock se régénère;
- l'existence éventuelle d'une composante autochtone en été et sa quantification;
- l'impact de la variabilité de l'hydro-climat sur la variabilité saisonnière des concentrations en COD sur leur évolution long-terme (pluriannuelle);
- l'influence des pratiques agricoles et des aménagements liés à l'agriculture, s'il en est, sur la dynamique des transferts et la localisation spatiale des sources;
- l'apport de la modélisation couplée hydro-géochimique en tant qu'outil de compréhension des mécanismes impliqués dans le transfert du COD des sols vers les eaux de rivière et des facteurs de contrôle de ces transferts;

Cette thèse est organisée en six chapitres. Le premier présente une synthèse bibliographique résumant l'état des connaissances sur les questions traitées. Le deuxième présente les caractéristiques du bassin-versant de Kervidy-Naizin, décrit les séries de données utilisées ainsi que les méthodes statistiques mises en œuvre pour les analyser. Le troisième chapitre, écrit sous la forme d'un article soumis à *Hydrological Processes*, présente et analyse les résultats issus des suivis de crue. Le quatrième chapitre analyse la variabilité saisonnière des concentrations en COD et tente d'en établir les causes. Le cinquième chapitre, également écrit sous la forme d'un article en anglais, analyse le rôle de la variabilité de l'hydro-climat sur l'évolution à moyen et long-terme des concentrations en COD. Enfin, le sixième et dernier chapitre utilise la modélisation couplée hydro-géochimique pour tester certaines des hypothèses issues de l'analyse des séries temporelles de terrain. La thèse se termine par une conclusion et une annexe bibliographique.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Ce chapitre présente une synthèse des connaissances acquises relativement aux origines et à la dynamique du COD dans les cours d'eau. Nous y abordons successivement :

- Les rôles joués par le COD dans les cours d'eau ;
- Les traits principaux du réservoir COD des cours d'eau, en rappelant notamment les fortes variations temporelles de concentration qui caractérisent ce réservoir et les mécanismes et facteurs de contrôle qui sont mis en avant pour expliquer ces variations ;
- Les origines du COD présents dans les cours d'eau ;
- Les mécanismes de transferts du COD des sols vers les cours d'eau et les principaux facteurs contrôlant les flux transférés et leur dynamique.

Ce chapitre se termine par une revue des principales questions en suspens, dont certaines font l'objet de cette thèse. L'apport de la modélisation en tant qu'outil de compréhension des mécanismes de transfert, de localisation des sources, et de prédiction des évolutions est également abordé à la fin de ce chapitre.

1. Le COD des cours d'eau: Définitions, Rôles et Intérêts

Le COD, ou carbone organique dissous, constitue, *par définition*, la fraction organique résiduelle contenue dans une eau après filtration de celle-ci à 0,45 ou 0,22 μm . Par définition, le COD regroupe donc des molécules dissoutes sensu-stricto et des colloïdes. Par définition aussi, le COD ne correspond pas à un type de composé particulier mais regroupe un ensemble de composés. Trois grandes classes de composés constituent le COD (Thurman, 1985):

- *Les composés simples ou non humiques.* Ceux-ci incluent la lignine, les glucides, les composés azotés (acides aminés, protéines,...), les lipides, les stérols, etc ;
- *Les composés humiques.* Ce sont des biopolymères naturels de haut poids moléculaires (>500 Da), relativement réfractaires, élaborés par les microorganismes du sol et des eaux (bactéries champignons). Ces substances sont principalement représentées dans les eaux par les acides humiques (soluble à pH >2) et fulviques (solubles sur toute la gamme de pH), les humines (troisième constituant du compartiment acide humique) étant quasi insolubles dans l'eau. Le lecteur intéressé par des précisions concernant la genèse et les propriétés des substances humiques est renvoyé aux articles et ouvrages de synthèse publiés par Thurman (1985), Hessen & Tranvik (1992) et Stevenson (1994).
- *Les polluants organiques.* Les principales molécules rencontrées sont les hydrocarbures aromatiques polycycliques ou HAP, provenant de la combustion des combustibles fossiles, les

biphényles polychlorures (PCB) ainsi que les pesticides, insecticides et herbicides comme l'atrazine et l'isoproturon utilisés dans la culture intensive du maïs.

Le COD joue un rôle déterminant dans la qualité des cours d'eau par i) le contrôle qu'il exerce sur l'acidité des eaux (Eshelman and Hemond, 1985), ii) la capacité qu'ont les matières organiques dissoutes (MOD) à absorber une partie du rayonnement UV et le rôle protecteur que cette capacité joue vis-à-vis des organismes vivants aquatiques (Zafariou et al., 1984); iii) le rôle de source d'énergie et de nutriments que les MOD jouent pour les organismes aquatiques hétérotrophes (Wetzel, 1992); iv) la capacité qu'ont les MOD à complexé les métaux lourds (Lawlor and Tipping, 2003) et donc à transporter ces métaux au sein des cours d'eau; enfin v) le fait que le compartiment COD peut englober dans certains cas des molécules toxiques pour les êtres vivants, comme les pesticides.

Le COD joue aussi un rôle déterminant du point de vue du traitement, lorsque les eaux sont utilisées pour produire de l'eau potable. En effet, de fortes concentrations en COD (i.e. $>10 \text{ mg.l}^{-1}$) nuisent au traitement de l'eau à au moins deux niveaux : i) elles augmentent la consommation de réactifs et nécessitent des régénérations plus fréquentes des systèmes de filtration, d'où des surcoûts importants; ii) la présence de MOD en grandes quantités dans les eaux brutes peut conduire à la formation de sous-produits chlorés de types trihalométhanés (THM) ou acides halo-acétiques (AHA) (e.g. Kitis et al., 2004) dans les eaux distribuées. Or, la consommation à long terme d'eau à teneur élevée en THM peut accroître le risque de cancer chez l'homme. C'est pour cette raison que la directive européenne 98/83/CE du 3 novembre 1998 fixe d'ailleurs une limite réglementaire de $100 \mu\text{g.l}^{-1}$ pour les THM dans les eaux distribuées afin de réduire au minimum ce risque.

Enfin, outre son rôle d'indicateur de la concentration en matière organique (MO) des eaux et des nuisances potentielles qu'une concentration en MO trop élevée peut engendrer vis-à-vis de la production d'eau potable, le COD des rivières et des fleuves est un des compartiments du cycle externe du carbone. A ce titre, il contribue à réguler la teneur en CO_2 de l'atmosphère terrestre et joue donc un rôle sur le climat de la planète (e.g. Gruber et Sarmiento, 2002). Ce rôle n'est pas aussi direct que le rôle joué par les sols et les océans qui constituent des pièges plus ou moins stables pour une partie du carbone rejeté dans l'atmosphère par les activités humaines. Le COD des rivières n'est pas un piège à CO_2 à proprement parler : il s'agit de la manifestation du déplacement d'un stock de carbone du milieu continental vers le milieu océanique. Les flux transférés ($0,8 \text{ GtC.an}^{-1}$; voir Schimel, 1995, et figure I.1) sont d'ailleurs faibles par rapport aux stocks contenus à la surface des continents (sols+ végétation) et dans les océans (2100 et 39000 GtC, respectivement; voir Schimel, 1995 et figure I.1). Ceci étant, toutes variations de ce flux peut être symptomatique d'une modification dans la stabilité des réservoirs "sols" et "océans". C'est à ce titre que le COD des rivières est un paramètre important du cycle externe du carbone qu'il convient de surveiller dans le cadre des changements globaux en cours.

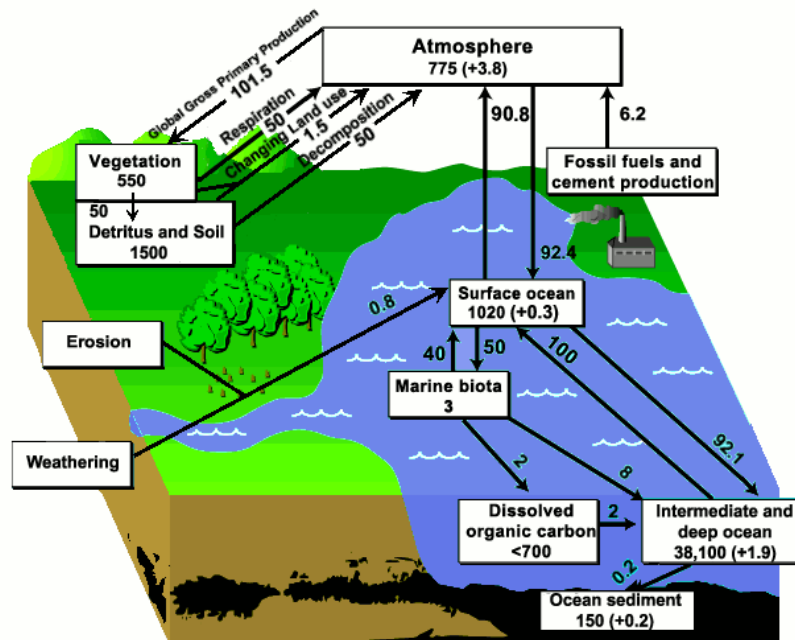


Figure 1.1 : Le COD en tant qu'élément du cycle du carbone (Schimel, 1995). Les stocks de carbone des différents réservoirs ainsi que les flux de carbone sont respectivement présentés en GtC et GtC.an⁻¹.

2. Etat de l'art : variabilité, sources, modes de transfert, facteurs de contrôle

2.1. Variabilité du compartiment COD des cours d'eau

2.1.1. Variabilité compositionnelle

Les deux caractéristiques principales du compartiment COD des cours d'eau sont i) la grande variabilité spatio-temporelle de sa composition et ii) la grande variabilité temporelle de sa taille (i.e. concentration et flux). Cette thèse étant consacrée à comprendre et modéliser l'origine des variations de taille du compartiment COD des cours d'eau, nous ne détaillerons pas la variabilité de composition de ce compartiment. Nous rappellerons simplement que celle-ci est due au nombre important de composés qui constituent ce compartiment (voir ci-dessus) et au grand nombre de sources naturelles et anthropiques qui l'alimentent. Les lecteurs intéressés par les aspects compositionnels du compartiment COD des cours d'eau sont renvoyés à des articles de synthèse comme celui publié par Leenheer and Croué (2003).

2.1.2. Variabilité temporelle des concentrations

Le fait que les concentrations en COD mesurées en un point donné d'un cours d'eau - ou les flux de COD transitant au niveau de ce même point - varient très fortement dans le temps est un fait

bien établi (e.g. Tipping et al., 1997; Worrall et al., 2003; Evans et al., 2005; Gruau et al., 2006a, b, voir figure I.2).

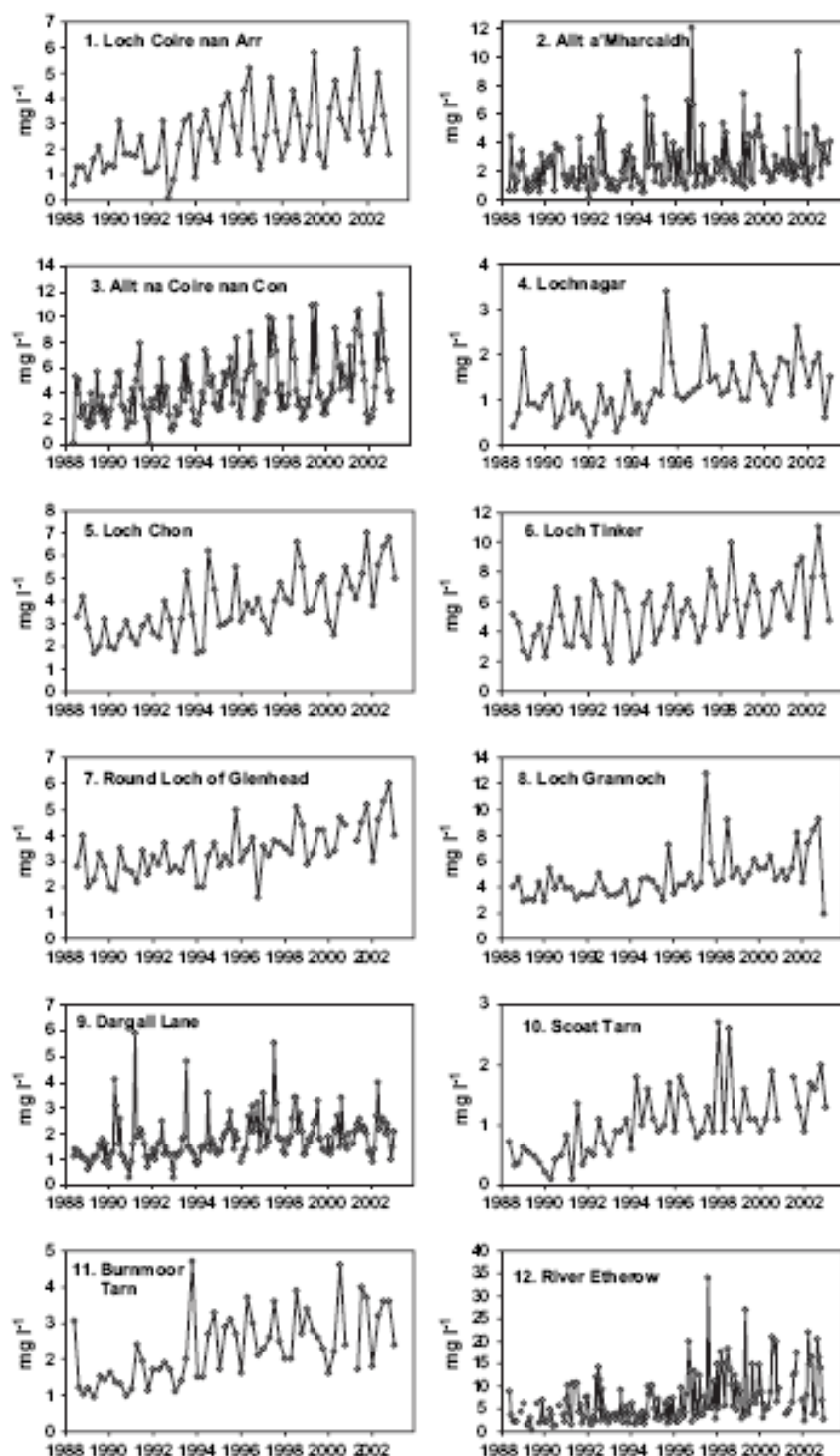


Figure I.2 : Graphiques illustrant la variabilité temporelle des teneurs en COD dans les cours d'eau.

flux comme indicateurs de la taille de ce compartiment? Le problème est ici le même pour les autres solutés. Tout dépend de l'objectif. Si l'objectif est de quantifier les transferts de COD entre continent et océan, ce sont clairement les flux qui doivent être pris comme indicateur. Si l'objectif est par contre de déterminer le niveau de contamination d'une masse d'eau par les MO ou d'optimiser les réglages d'une station de traitement de l'eau ou de déterminer le niveau de contamination d'une masse d'eau par des MO allochtones, c'est clairement l'indicateur concentration que l'on privilégiera.

Dans le cas du COD, la question de la signification des flux et des concentrations est d'autant plus aigüe que les concentrations étant maximales pendant les épisodes de crue, les flux peuvent varier très fortement d'une année à l'autre en fonction de la fréquence et de l'intensité des épisodes pluvieux. Ainsi la variabilité du flux de COD exporté dans une rivière à l'exutoire d'un bassin versant (BV) représentera plus les variations du climat, par exemple l'alternance entre des années sèches et des années humides, que des variations dans les stocks de COD exportables ou dans la nature des mécanismes de transport mis en jeu. En fait les concentrations en COD paraissent plus représentatives de ces différences car moins dépendantes des conditions climatiques. Ce fait est illustré par la Figure I.3 qui compare les flux d'eau et les flux de COD exportés à l'exutoire de 5 rivières de Bretagne lors des 3 années hydrologiques successives 2000-2001, 2001-2002 et 2002-2003. La figure montre une variation d'un facteur 4 des flux spécifiques d'eau sur la période (en valeur moyenne annuelle) et l'existence d'une corrélation linéaire entre les flux de COD et les flux d'eau. Les corrélations linéaires observées démontrent que les flux de COD sont proportionnels au flux d'eau. Le fait que sur une base pluri-annuelle on ne puisse pas distinguer les rivières entre elles sur la base du flux démontre que les flux n'ont pas de caractère réellement spécifique quant à la capacité d'un BV à exporter du COD. Par contre, on observe que la pente de la corrélation flux de COD – flux d'eau prend des valeurs différentes suivant les rivières. Sachant que la pente correspond à la concentration moyenne annuelle en COD de la rivière considérée, ceci veut dire que les concentrations, à l'inverse des flux, dépendent peu des variations du climat, et peuvent avoir le caractère spécifique recherché. D'où la conclusion que la variable "concentration" est la variable qui caractérise le mieux la capacité d'une rivière à exporter du COD, et que c'est l'analyse des variations et évolutions de cette variable qui doit être privilégiée dans l'étude du compartiment COD des rivières.

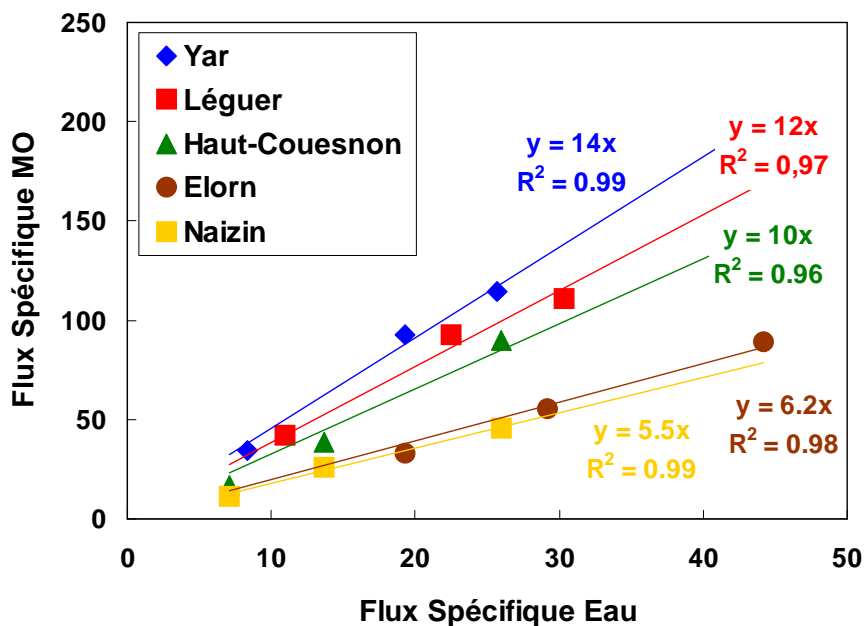


Figure I.3 : Figures illustrant la présence de corrélations linéaires entre flux d'eau et flux de COD dans des rivières de Bretagne. Les flux sont exprimés en $l.s^{-1}.ha^{-1}$ (eau) et en $kg.ha^{-1}.an^{-1}$ (COD) et calculés sur une base annuelle (d'après Gruau, non publié).

2.1.2.1. Variabilité journalière et saisonnière

Les concentrations en COD des rivières varient fortement aux échelles de temps courtes (journée) à moyennement courtes (saison). Les variations à l'échelle de la journée correspondent aux oppositions entre épisodes de crue et périodes d'inter-crue, les premiers étant marqués par des concentrations en COD élevées, les deuxièmes montrant à l'inverse des concentrations en COD faibles (figures I.3 et I.4) ; les variations à l'échelle de la saison marquent les oppositions entre hiver et été, les concentrations en COD étant globalement plus élevées en hiver qu'en été (figure I.4). La superposition de ces deux fréquences fait que la concentration en COD des cours d'eau varie très fortement aux échelles de temps courtes à moyennement courtes (i.e. de la journée à la saison), variabilité qui s'observe quelque soit la superficie du bassin versant drainé (figure I.4). Comme nous le verrons dans la suite de cette synthèse, cette forte variabilité du signal COD aux échelles de temps courtes est directement la conséquence du fait que l'essentiel du COD des cours d'eau provient des sols du bassin versant et que les transferts de COD sont maximums pendant les périodes de crue et/ou de hautes eaux, et à l'inverse réduits pendant les périodes d'inter-crue et les étiages.

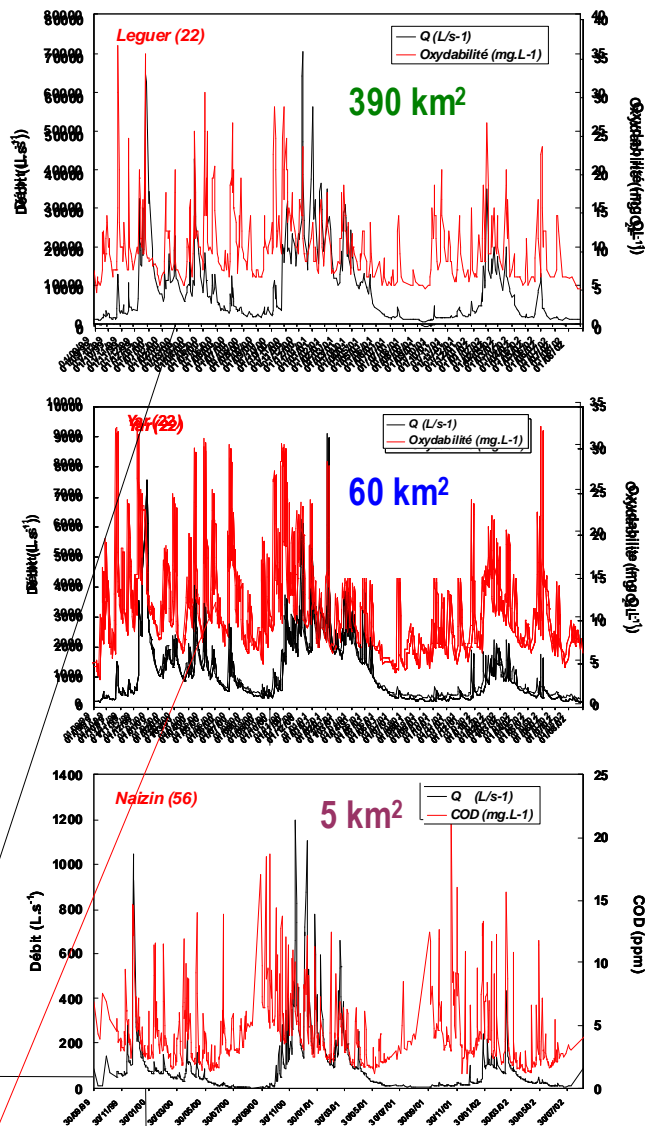


Figure 1.4 : Illustration du fait que la forte variabilité temporelle, caractéristiques des séries temporelles des teneurs en COD des cours d'eau, ne dépend pas de la taille du bassin versant drainé ou de l'ordre des cours d'eau considérés. Le cas présenté illustre le cas de trois cours d'eau de Bretagne pour lesquels sont reportées les concentrations en COD et le débit de l'eau pour les années hydrologiques 1999-00, 2000-01 et 2001-02. On notera le synchronisme entre les épisodes de crue et les maxima de concentration en COD dans la rivière. On notera aussi que les concentrations sont globalement plus élevées en hiver qu'en été, sauf dans le cas des cours d'eau drainant les bassins versants les plus petits où une remontée des concentrations s'observe en été. Source des données: Gruau et al., 2004.

2.1.2.2. Variabilité inter-annuelle et tendances long-termes

Ce troisième type correspond aux variabilités qui émergent lorsque l'on compare les concentrations moyennes annuelles en COD d'une même rivière. Deux types de variabilités s'observent aux échelles de temps longues. D'une part, on note l'émergence de cycles opposés, pour une même rivière, des années où la concentration moyenne annuelle en COD est relativement plus élevée et des années où cette même concentration moyenne annuelle en COD est relativement plus faible (Figure 1.5). Dans les cours d'eau de l'Europe de l'ouest où elle a été mise en évidence, cette cyclicité correspond à des alternances entre années relativement sèches (minima de concentration) et

années relativement humides (maxima de concentration). Pour cette raison, ces cycles sont interprétés comme ayant une origine climatique (Gruau et al., 2006).

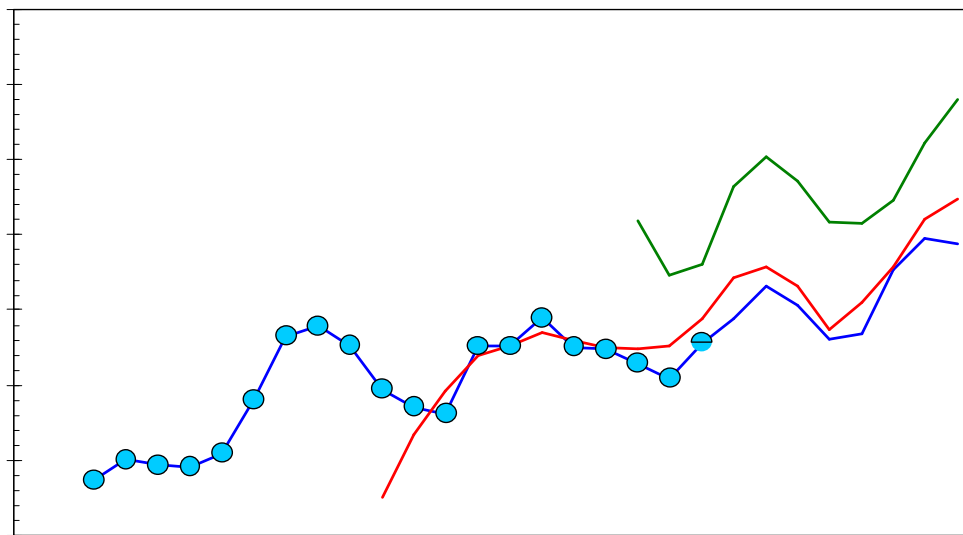


Figure 1.5 : Evolution comparée des concentrations moyennes en COD dans des cours d'eau de Bretagne (Yar et Léguer) et d'Angleterre (Brooken Scar). Outre la tendance marquée à la hausse des valeurs dans le temps, on note la présence de cycles mettant en œuvre des alternances d'années à fortes concentrations et d'année à plus faibles concentrations. Des comparaisons avec les variations de pluviosité ou de débit montrent que les années à fortes concentrations correspondent aux années pluvieuses, les années à faibles concentrations correspondant aux années plus sèches; d'où l'origine climatique supposée de la cyclicité (d'après Worrall et al., 2003; Gruau et al., 2006b).

D'autre part, on note l'émergence de tendances long-termes (i.e. à l'échelle de 10 à 25 ans), marquées par des hausses ou des baisses continues de la concentration moyenne annuelle en COD des cours d'eau mondiaux (Figure 1.5; voir aussi Figure 1.6). Ces tendances se superposent à la cyclicité climatique inter-annuelle précédemment décrite. Leur origine et signification diffèrent suivant les auteurs, certains veulent voir dans ces tendances le résultat de phénomènes globaux de type "changement climatique" (Freeman et al., 2001; Hejzlar et al., 2003), alors que d'autres préfèrent y voir la marque de facteurs plus locaux comme des variations dans l'occupation du sol et/ou les pratiques agricoles (Worrall et al., 2003, 2004; Evans et al., 2005; Matsson et al., 2005; Evans et al., 2007; Jardé et al., 2007). Nous reviendrons sur ce point plus loin dans ce chapitre.

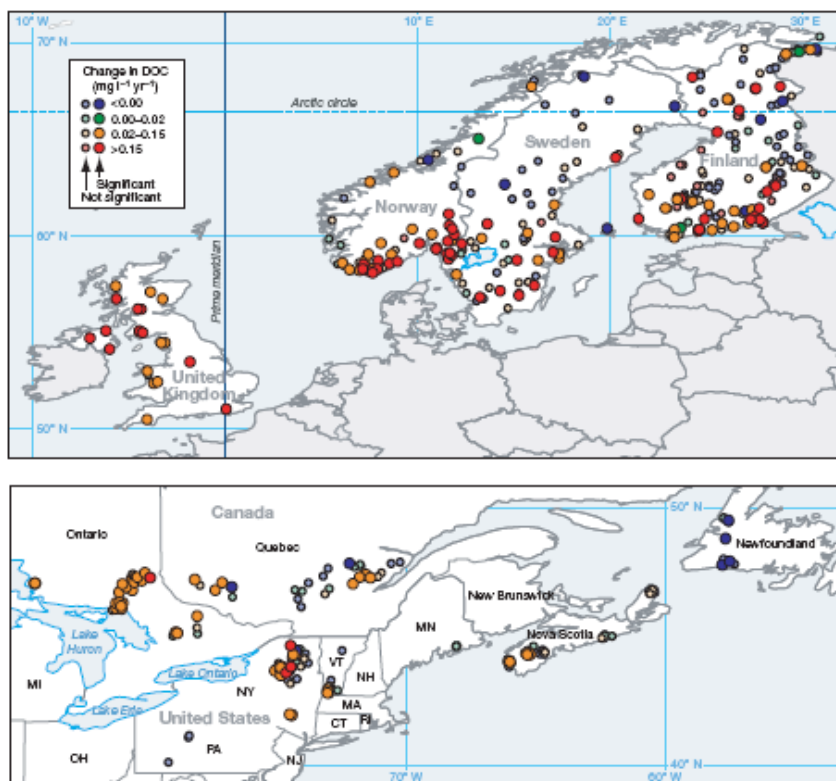


Figure 1.6 : Evolution comparée des concentrations moyennes en COD dans les rivières et lacs d'Europe du Nord et d'Amérique pour la période 1995-00. 88% des masses d'eau figurées sur la carte ont vu leur teneur en COD augmenter sur cette période, les autres ne montrant pas de tendance significative ou des tendances à la baisse (d'après Monteith et al., 2007).

3. Sources du COD

Le COD des cours d'eau peut avoir deux origines, allochtone ou autochtone.

Allochtone. Il s'agit du COD produit à partir de la dégradation des végétaux terrestre et qui est transféré des sols aux cours d'eau par les eaux de nappe et les eaux de ruissellement. Le compartiment allochtone comprend également les apports de COD anthropique provenant des déjections animales (fumier, lisier), des résidus urbains et/ou industriels (boues de station d'épuration, hydrocarbures) ou encore de l'utilisation de produits phytosanitaires.

Autochtone. Il s'agit du COD produit directement au sein des cours d'eau, soit du fait du développement et de l'activité des organismes photoautotrophes (phytoplancton, macrophytes,...), soit du fait de la dégradation de ces mêmes organismes par les organismes brouteurs et les bactéries.

3.1. Le COD allochtone

Le transfert du COD des sols des BV vers les cours d'eau est un processus complexe (figure I.7) combinant des mécanismes de i) **production** – production de MO potentiellement solubilisable à partir des MO solides apportées au sol ou contenu dans celui-ci et dont les origines peuvent être très diverses; voir figure I.8 - ; ii) **mobilisation** – mobilisation d'une partie de la MO potentiellement solubilisable en COD et collecte du COD par la solution du sol - ; et enfin iii) **transport** - transport de la fraction de COD ainsi rendue mobile vers les eaux de surface.

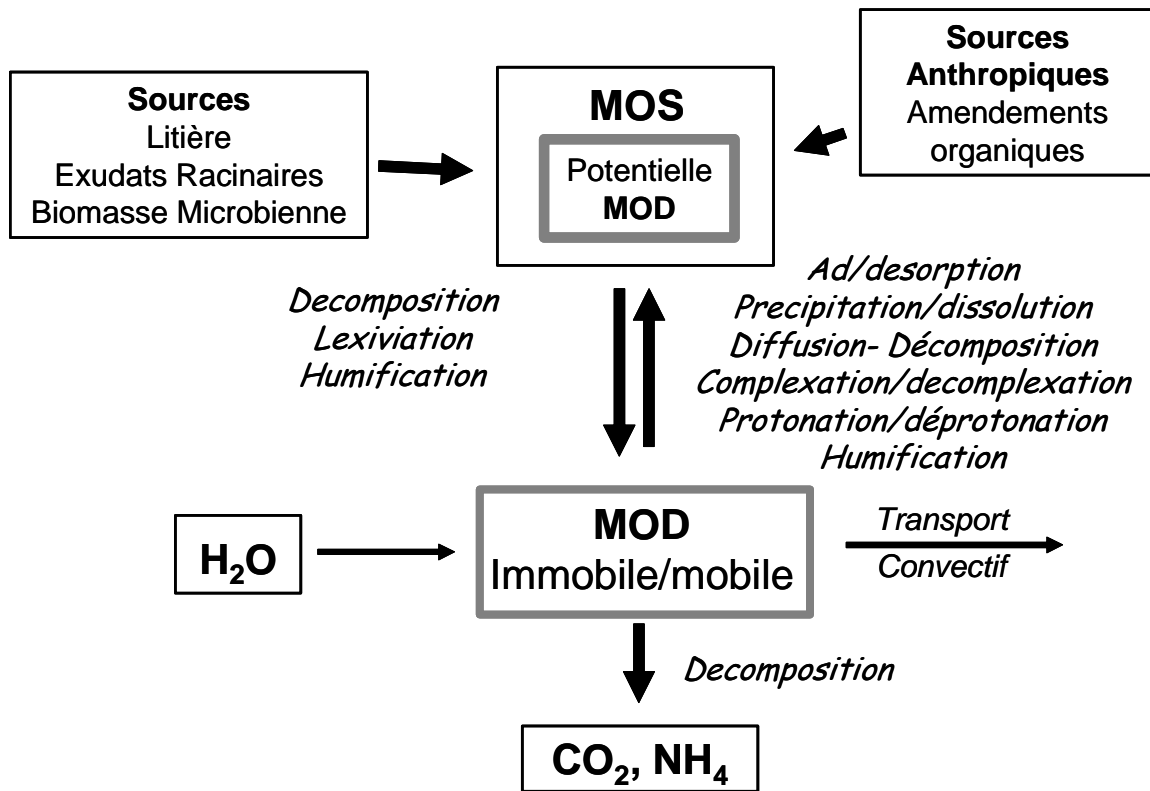


Figure 1.7 : Illustration schématique des mécanismes impliqués dans la production de MOD (ou COD) transférable vers les cours d'eau au niveau du sol. Les auteurs s'accordent pour considérer que seule une petite fraction des MO trouvées en solution dans le sol provient directement des sources naturelles et anthropiques de MO apportées au sol ; l'essentiel provient d'un compartiment intermédiaire, lié au compartiment humique du sol (MOS). D'après Kalbitz et al. (2000).

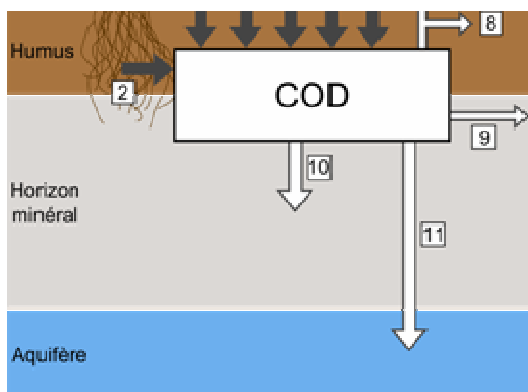


Figure 1.8 : Principaux réservoirs alimentant le compartiment COD de la solution du sol : 1. pluviollessivat ; 2. exsudats racinaires ; 3. lyse microbienne ; 4. humus ; 5. décomposition de la litière ; 6. amendements organiques. Principaux puits dissipant le COD contenu dans la solution du sol : 7. minéralisation microbienne ; 8. assimilation microbienne ; 9. lessivage latéral ; 10. adsorption ; 11. lessivage vertical. Adapté d'après Bolan et al. (2004).

Sachant qu'une grande partie du COD contenu dans les cours d'eau provient du sol (voir plus loin), il est important de connaître la répartition spatiale du stock de COD du sol et les facteurs influençant la taille de ce stock et son degré de mobilisation par les eaux de drainage.

L'examen de la littérature sur ce sujet montre qu'une des caractéristiques spatiales principales du stock de MO des sols est de décroître très rapidement avec la profondeur (e.g. Kalbitz et al., 2000). Cette diminution rapide du stock de MO avec la profondeur s'explique par le fait que (i) les apports de MO au sol, tant naturels qu'anthropiques (litière, biomasse microbienne, exudats racinaires, amendements organiques, etc) se font par la surface, et exclusivement par la surface, et aussi (ii) par le fait que l'hydrophobicité des MO conduit à une adsorption rapide et forte de celles-ci sur les argiles et les oxydes métalliques des sols, limitant par là leur transports vers les horizons profonds des sols et des nappes. Enfin, la dégradation microbienne de la MO pendant son transport vertical constitue un troisième facteur restreignant la distribution des MO aux horizons les plus superficiels des sols.

Le teneur en COD de la solution du sol étant le fruit d'un équilibre solide-solution, le même fort gradient vertical est rencontré au niveau de la solution du sol (e.g. Thurman, 1985). C'est notamment le cas des sols forestiers pour lesquels la teneur en MO de la solution du sol est souvent supérieure à 50 mg.l^{-1} dans les horizons organiques du sol (Horizon O), alors qu'elle est $<10 \text{ mg.l}^{-1}$ dans l'horizon C (Michalzik et al., 2001; voir figure I.9).

Ainsi, **les réservoirs source de COD à l'échelle des BV doivent être vus comme correspondant à une très fine pellicule de surface souvent $<1\text{m}$.** Nous verrons plus loin dans cette synthèse que cette localisation particulière du réservoir source explique pour une très grande part la dynamique temporelle des concentrations en COD dans les rivières.

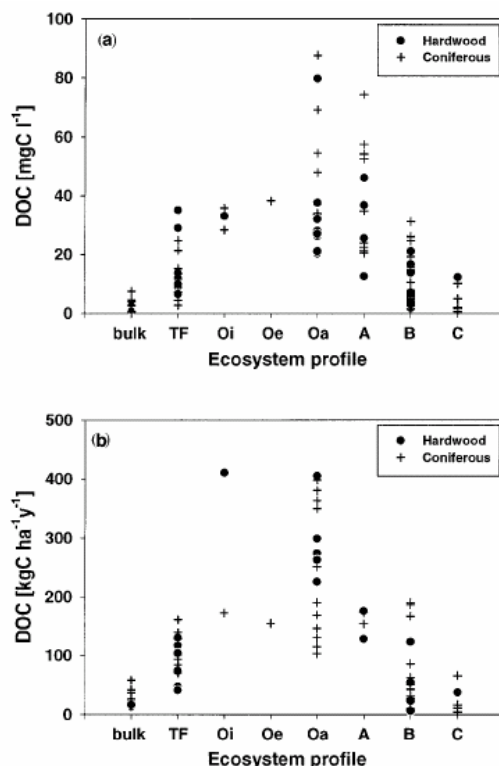


Figure I.9 : Diagramme illustrant la diminution rapide avec la profondeur des teneurs et des flux COD au sein de sols forestiers. D'après Michalzik et al. (2001).

Concernant les facteurs régulant la taille du réservoir potentiel de COD du sol, les principaux sont les suivants :

Teneur en MOS du sol. Le stock de COD exportable des sols vers les cours d'eau dépend plus ou moins directement de la taille du stock de MO solide (MOS) contenu dans le sol (Hope et al., 1997 ; Aitkenhead et McDowell, 2000 ; Kalbitz et al., 2000). L'examen de la littérature montre que l'on peut énoncer le principe très simple et globalement vérifié comme quoi "plus un sol est riche en MO, plus la teneur en COD de sa solution est élevée, toutes conditions égales par ailleurs" (voir revue dans Kalbitz et al., 2000). De manière très globale, la teneur en MOS des sols dépend du type de végétation présent à leur surface, ce facteur étant lui-même sous la dépendance d'autres facteurs de contrôle, au premier rang desquels on trouve le climat et l'usage du sol (voir Aitkenhead et McDowell, 2000).

Composition de la MOS du sol. Toutes les MOS du sol ne produisent pas autant de COD. Ainsi, Kuiters (1993) a montré que la dégradation des feuilles d'arbres était 5 fois plus productrice de COD que celle des aiguilles de pins. Plus globalement, le rapport C/N et C/P des MOS semblerait être un facteur important de régulation de la production de COD. Ainsi, il semblerait qu'une MOS à fort rapport C/N soit plus apte à produire du COD qu'une MOS à faible rapport C/N (e.g. Kalbitz and Knappe, 1997).

Nature et taille de la biomasse du sol. La biomasse du sol exerce un contrôle direct sur la teneur en MOD des eaux du sol dans la mesure où une partie du COD dérive directement du métabolisme de la microflore et de la microfaune du sol, voire est composée de débris cellulaires issus de ces mêmes microflores et microfaunes. Le contrôle peut également être indirect et refléter des différences dans la capacité des communautés à dégrader les MOS du sol. Ainsi, Moller et al. (1999) ont suggéré que les champignons étaient les micro-organismes du sol les plus actifs dans la production de MOD.

Le pH. Dans la mesure où les MOS sont des poly-électrolytes possédant de nombreux groupes fonctionnels à leur surface (hydroxyles, carboxyliques, etc), leur concentration en solution dépend fortement du pH. La plupart des études effectuées en laboratoire (e.g. Gu et al, 1994; 1995; Avena et Koopal, 1998; You et al., 1999) montrent que la solubilité des MOS augmentent très fortement quand le pH augmente. Ainsi, Tipping et Woof (1990) ont calculé qu'une augmentation de 0,5 unité pH conduisait à un accroissement de 50% de la quantité de MO mobilisable. Cependant, des auteurs ont aussi observé des augmentations de la teneur en COD suite à des diminutions de pH. Deux hypothèses ont été énoncées pour expliquer un tel comportement : i) un "lessivage" des cations métalliques liant entre elles les MOS du sol et les rendant de ce fait plus hydrosolubles (i.e. Zech et al., 1994) ; ii) une augmentation de la part des champignons sur les bactéries dans la respiration (i.e. Moller et al., 1999).

Teneur en cations et en anions de la solution du sol. Les cations interviennent sur la solubilité des MO par la capacité qu'ils ont de former des ponts métalliques entre molécules

organiques chargées négativement. Les études en laboratoires ont montré que Al et Fe étaient deux des cations parmi les plus efficaces à coaguler les MO et donc à en diminuer la solubilité dans l'eau (e.g. McDowel and Wood, 1984), alors que Na laissait la concentration de MO soluble quasi inchangée. Les anions affectent la solubilité des MOS en se substituant à celles-ci aux niveaux des sites d'adsorption de la phase solide du sol. Rangés par capacité de substitution croissante, l'ordre des anions usuels est le suivant: $\text{Cl} < \text{SO}_4 < \text{PO}_4$. Le caractère fortement "désorbant" de l'ion PO_4 a été établi expérimentalement comme étant de plus d'un ordre de grandeur supérieur à celui des deux autres anions (Gu et al., 1994).

Température du sol. La température a très tôt été regardée comme l'un des principaux facteurs de contrôle de la teneur en COD des eaux du sol, même si les liens exacts entre ces deux variables sont encore loin d'être totalement compris. Lietchy et al. (1995) ont rapporté une augmentation de 15% de la teneur en COD dans des sols forestier différant de 2,1°C en température. De même, Tipping et al. (1999) ont noté une augmentation d'un facteur 2 du flux de COD exporté à la base de colonnes de sol tourbeux soumis à un différentiel de température de 4°C. Cependant, les résultats ne sont pas toujours aussi univoques dans l'établissement d'un lien entre température et teneur en COD. Ainsi, Tipping et al. (1999) n'ont pas noté de différences lorsque les sols soumis à un différentiel de température de 4°C étaient des sols bruns limoneux. De même, dans les zones de tourbières et de marais les teneurs en MOD sont souvent du même ordre (i.e. très élevées) quelque soit le climat. De plus, les liens peuvent être inversés. Ainsi, dans les sols bien drainés, des corrélations inverses entre température et teneur en COD de la solution du sol ont été rapportées (Cronan et al., 1990).

Humidité du sol. Comme mis en exergue par Kalbitz et al. (2000): "**one of the most consistent findings in both field and laboratory studies is that DOC concentration increase following rewetting after dry periods**". Pourquoi la teneur en COD de la solution du sol est-elle plus élevée après ré-humectation suite à un épisode de sécheresse que lors de la phase de saturation précédente? Trois hypothèses ont été proposées pour expliquer ce phénomène observé de manière récurrente à la fois dans les expériences de laboratoire et lors des suivis de terrain: i) le surplus de COD résulte d'une moindre "métabolisation" du COD en période de sécheresse; ii) le surplus de COD résulte d'un turn-over accéléré de la biomasse microbienne produisant de grandes quantités de métabolites solubles; iii) le surplus de COD résulte de la dissolution de MO rendues accessibles à l'eau du fait de la déstructuration physique du sol suite à sa dessiccation. D'après certains auteurs, la forte proportion de bases hydrophiles trouvée lors des épisodes de ré-humectation irait dans le sens d'une origine du surplus de MOD à partir de la biomasse microbienne du sol (e.g. Christ and David, 1996). D'après d'autres auteurs, l'intensité du "flush" serait d'autant plus forte que l'intensité de la sécheresse est forte et que la température est élevée (Tipping et al., 1999). Cependant, et comme pour les autres facteurs, des contre-exemples existent. Ainsi, Guggenberger et Zech (1994) ont mis en avant l'absence de corrélation entre humidité du sol et production de MOD. D'autres auteurs ont même été jusqu'à montrer qu'une augmentation de l'humidité du sol stimulait la production de MOD

(Fakengren-Grerup and Tyler, 1993), c'est-à-dire exactement l'opposé du mécanisme précédemment cité. En fait, les deux comportements ne doivent pas être opposés dans la mesure où ils activent des mécanismes très différents et mobilisent probablement aussi des "pools" de MO d'origine et de nature très différente. Ainsi, autant le surplus de MOD produit après une période de sécheresse a des chances de provenir d'un accroissement de la taille de la biomasse microbienne du sol, autant celui formé après saturation du sol risque d'être constitué plutôt de résidus végétaux sachant que la décomposition de la MO est connue pour être moins efficace lorsque que le milieu bascule en anaérobiose (Mulholland et al., 1990). En résumé, on s'attend à trouver des augmentations de la teneur en MOD des sols dans deux cas de figures : i) après un épisode prolongé de sécheresse ; ii) suite à l'installation de conditions anaérobiques en réponse à un ennoïement prolongé du sol.

3.2. Le COD autochtone

Les algues et les macrophytes sont à l'origine du COD autochtone produit in-situ dans les cours d'eau (Bertilsson et Jones, 2003). La fraction algale est constituée respectivement du phytoplancton et du périphyton dans les écosystèmes lentique et lotique. Souvent confondus avec les algues (plancton végétal ou algues filamenteuses), les macrophytes sont en fait des plantes comparables aux végétaux terrestres. Généralement de grande taille, les macrophytes possèdent des racines, une tige, des feuilles et des fleurs. L'ensemble des macrophytes regroupe des plantes morphologiquement très diverses dont les organes principaux peuvent être émergents, flottants, et partiellement à totalement immergés. Le COD dit autochtone produit in-situ par les algues et les macrophytes regroupent l'ensemble des composés émis dans le milieu par le métabolisme de ces organismes ainsi que l'ensemble des produits de dégradation émis dans ce même milieu à leur mort. Il s'agit principalement des composés simples de bas poids moléculaires, très labiles dont la vocation est d'être utilisés comme substrat par les organismes hétérotrophes présents dans le milieu ou d'être minéralisés par des processus enzymatiques et abiotiques (figure I.10).

En règle générale, la production de COD autochtone augmente avec la taille du cours d'eau (Tate et Meyer, 1983) et, de ce fait, augmente à mesure que l'on se rapproche de l'exutoire (Minshall et al., 1983 ; Naiman et al., 1987). La production de COD autochtone est à l'origine un processus photosynthétique qui dépend en premier lieu de la quantité de lumière pénétrant dans la colonne d'eau et aussi de la disponibilité, au sein de cette même colonne d'eau, des nutriments essentiels que sont N et P.

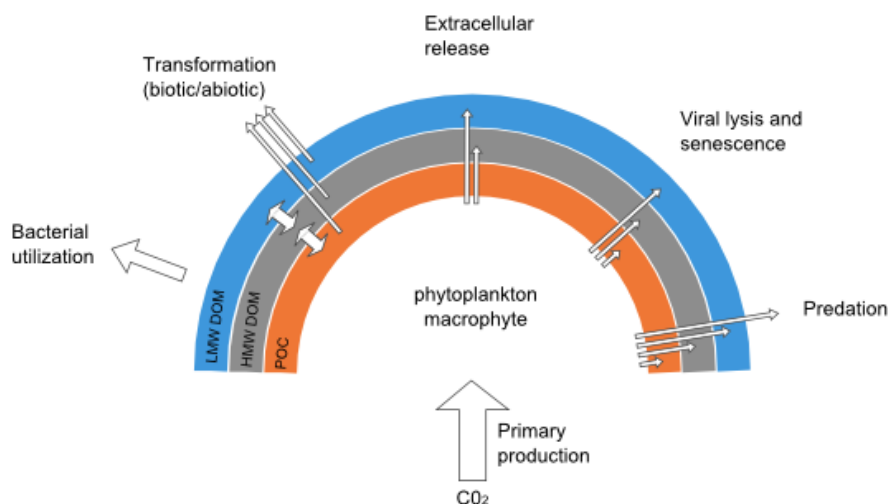


Figure I.10 : Devenir et principales transformations de la MOD (COD autochtone) issue du phytoplancton et des macrophytes présents dans les cours d'eau. Les flèches représentent les flux entre les compartiments organiques particuliers des organismes (POC) et les compartiments dissous de haut (HMW DOM) et de bas (LMW DOM) poids moléculaires générés dans la colonne d'eau par ces mêmes organismes. D'après Bertilsson and Jones (2003).

3.3. Arguments en faveur d'une origine principalement allochtone du COD des cours d'eau

Bien que le compartiment COD des eaux de rivières soit par définition constitué d'une superposition de MO d'origine allochtone et de MO d'origine autochtone, plusieurs arguments plaident en faveur d'une dominance du compartiment allochtone. Les principaux sont les suivants:

- **L'âge généralement ancien de la matière organique dissoute des rivières.** La MO autochtone issue de l'activité photosynthétique des organismes aquatiques est une MO par essence récente que l'on attend donc riche en ^{14}C , l'isotope radioactif du carbone. Or, les dosages de ^{14}C effectués sur le compartiment COD des rivières montrent des concentrations en cet isotope généralement faibles, indiquant un âge ancien de la MO source (voir Raymond et Bauer, 2001, pour une revue). Ainsi, dans une étude récente, Billett et al. (2007) ont montré que le COD présent dans des rivières de Grande Bretagne drainant des BV agricoles avait un âge moyen d'environ 100 ans. Une telle observation renvoie à une origine allochtone du COD.
- **La composition de la matière organique dissoute.** Le compartiment COD des rivières est, sauf cas particuliers comme à l'aval des grands fleuves, constitué en grande partie de macromolécules de types acides humiques, comparables en tous points aux acides humiques trouvées dans les sols. La proportion de composés simples pouvant dériver des organismes photosynthétiques aquatiques est généralement faible (Evans et al., 2005; Dalzell et al., 2007; Guo et MacDonald, 2006). Ces différentes observations vont dans le sens du COD d'origine majoritairement allochtone.

- **La composition en isotopes stables de la matière organique dissoute.** Les études réalisées sur la MO dissoute des rivières montrent généralement des rapports isotopiques du carbone compris entre -26 et -30‰, c'est-à-dire des valeurs correspondant aux plantes terrestres (e.g. Guo and MacDonald, 2006; Amiotte-Suchet et al., 2007). Il s'agit là d'un argument très fort pour attribuer une origine principalement allochtone au COD.
- **Le synchronisme entre les maxima de concentration en COD dans les rivières et les évènements de crue.** Le fait que les crues soient générées par des composantes rapides de surface et que les horizons pédologiques de surface constituent précisément la principale source de COD dans les BVs est un argument fort pour faire de ce synchronisme la preuve d'une origine principalement allochtone du COD des rivières (voir ci-dessous)

3.4. Mécanismes de transferts et facteurs de contrôle des apports de COD allochtone

Le transport de COD du sol vers la rivière est conditionné par la géométrie des écoulements et les facteurs contrôlant cette géométrie. Dans un BV, la géométrie des circulations de l'eau est conditionnée principalement par des facteurs physiques comme la topographie, la nature des horizons pédologiques, la présence ou non d'un aquifère, la perméabilité des sols et de l'aquifère, etc...et des facteurs hydro-climatiques comme l'intensité et la hauteur des précipitations, la distribution des précipitations dans le temps, la température, la nature du couvert végétal, etc... De manière implicite, l'exportation du COD des sols vers les rivières ne peut se faire que si des écoulements se produisent dans les horizons les plus superficiels des sols et à la condition que ces écoulements se fassent latéralement, de manière à se qu'ils restent dans les horizons organiques du sol. Ce double pré-requis découle directement du fait que i) les sources de MO sont situées dans les horizons superficiels des sols et ii) que le COD tend à s'adsorber sur la phase minérale du sol. Ainsi, toutes conditions ou facteurs tendant à générer des circulations horizontales de l'eau dans les horizons les plus superficiels des sols et à faire que ces circulations soient connectées à la rivière seront propices à favoriser l'exportation du COD des sols vers les eaux de rivière et donc à générer des concentrations fortes de COD dans ces dernières. A l'inverse tous les facteurs ayant pour effet d'éloigner les circulations de l'eau des horizons les plus superficiels des sols limiteront les exportations, générant par là des concentrations faibles de COD dans les rivières.

L'examen de la littérature relative à l'hydrologie de BV (voir Ambroise, 1999, pour une synthèse) montre que deux types de mécanismes sont particulièrement aptes à générer le double pré-requis exposé plus haut, il s'agit i) des remontées de nappe dans les zones de bas-fond à proximité des rivières et ii) des processus de ruissellement à la surface du sol, notamment ceux se développant sur les zones saturées de fond de vallée (Kirkby, 1978). De fait, ces mécanismes fournissent un cadre pour comprendre et expliquer la variabilité des concentrations en COD des rivières aux échelles de temps courtes à intermédiaires (journalières à saisonnières), et notamment le fait que les concentrations en COD dans les rivières augmentent pendant les épisodes pluvieux et soient

globalement plus élevées pendant les périodes de hautes eaux que pendant les étiages (voir Figure I.11).

Les mécanismes de transfert de COD par remontée de nappe dans les zones de bas-fond (mécanisme dit du "DOC flushing" par certains auteurs; e.g. Boyer et al., 1997) ou par ruissellement sur ces zones une fois celles-ci saturées en eau ont été identifiés sur un large panel de BV et dans des conditions hydro-climatiques très variées, comme le mécanisme principal contrôlant les apports de COD allochtones au cours d'eau (Foster et Grieve, 1982 ; McDowell et Lickens, 1988; Moore, 1989; Dalva and Moore, 1991; Hornberger et al., 1994; Hope et al.1994; Boyer et al., 1996; 1997; McGlynn and McDonnell, 2003; Dalzell et al., 2007).

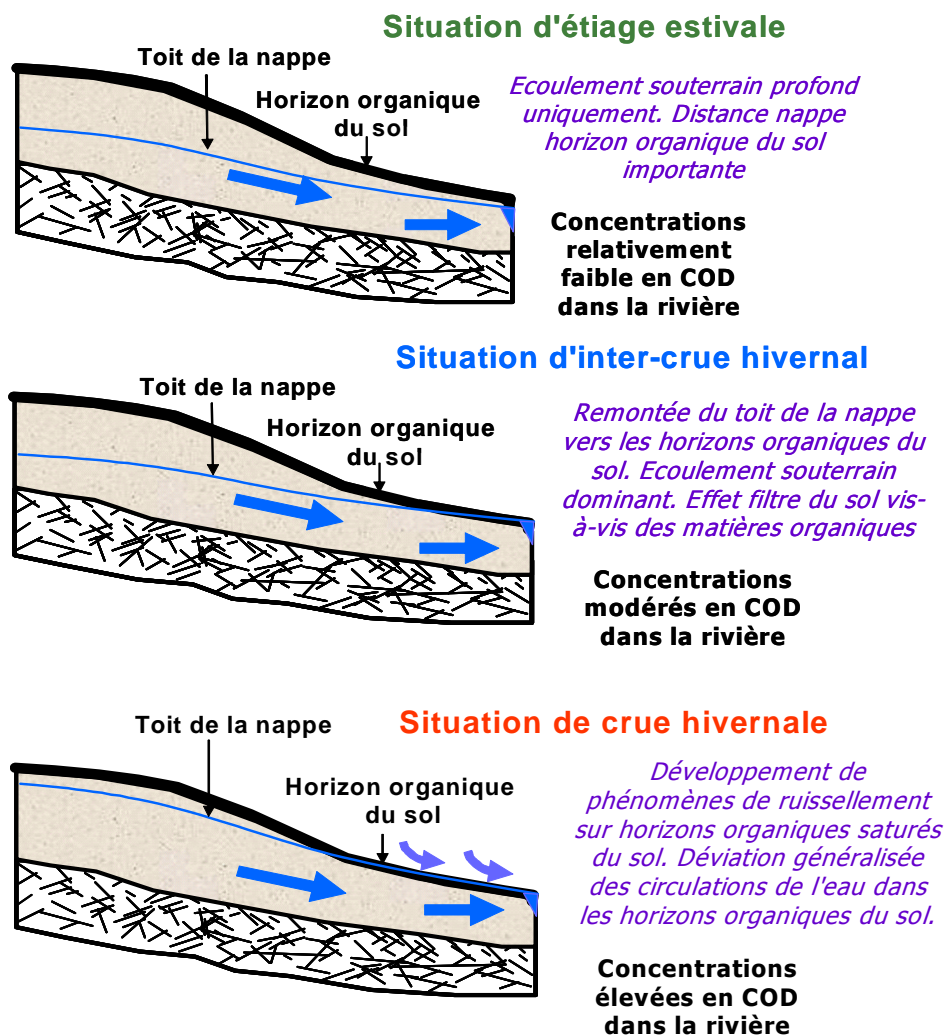


Figure I.11 : Schéma illustrant les mécanismes de remontée de nappe en fond de vallée et de ruissellement sur la surface de ces zones une fois celle-ci saturée. Ces deux mécanismes sont les mécanismes principaux de transfert du COD des sols des BV vers les rivières par leur double capacité à générer des écoulements latéraux de l'eau dans la partie organique des sols et faire que ces écoulements soient directement connectés aux rivières. Comme le montre la figure, ces deux mécanismes rendent compte des variabilités courtes périodes (de la journée à la saison) des teneurs en COD des rivières. D'après Gruau et al. (2005).

Outre le fait de rendre compte des variabilités journalières et saisonnières des concentrations en COD des rivières, ces deux mécanismes ont comme conséquence de faire des zones plates de fond de vallée les principales sources de COD à l'échelle du BV. Cette caractéristique qui différencie fortement le COD du nitrate, lequel n'est pas adsorbé sur la phase solide du sol et peut donc diffuser en profondeur, ne doit cependant pas éliminer totalement les versants comme sources possibles de COD. En effet, des épisodes de ruissellement de type ruissellement "hortonien" – le ruissellement hortonien est le ruissellement qui se développe lorsque l'intensité de la pluie dépasse la capacité d'infiltration du sol; (Horton, 1933) ont la capacité théorique de transférer du COD des versants vers les cours d'eau, notamment dans les BV anthropisés de petite taille où des réseaux de collecte des écoulements superficiels de type "réseaux de fossés" existent. Ce type d'écoulement peut également être contributif lorsque la pente est forte, comme dans le cas de BV alpins (i.e. McGlynn et McDonnell, 2003). De même, l'extension des zones saturées aux seules zones plates de fond de vallée est conceptuellement très dépendante de la perméabilité du sol et du sous-sol et de la relation existant entre la géométrie du front d'altération et la surface topographique. Ainsi, dans l'hypothèse extrême d'un BV constitué d'un horizon organique reposant sur un substrat entièrement sain de type granite ou schiste totalement imperméable, la totalité de la surface du BV pourra être contributive. Ces différentes variables – existence d'un réseau de collecte des eaux de surface, perméabilité du sol et du sous-sol,...) font que la localisation spatiale des zones sources reste un enjeu des recherches conduites sur le COD, même si un large consensus existe dans la communauté pour faire des zones plates de fond de vallée les principales zones candidates.

4. Questions en suspens

4.1. Localisation des sources et part des écoulements de surface et de subsurface

Comme rappeler ci-dessus, la localisation spatiale exacte des zones sources de COD dans les BV reste un enjeu de recherche. C'est notamment le cas dans les BV anthropisés, comme les BV agricoles. En effet, on note un déséquilibre des recherches dans ce domaine, l'essentiel des travaux publiés l'ayant été sur des BV forestiers et/ou montagneux (Dalva and Moore, 1991; Hornberger et al., 1994; Boyer et al., 1997). Comblant cette lacune relative est l'un des objectifs de cette thèse.

Un autre enjeu majeur dans le domaine de la spatialisation des sources concerne la séparation et la quantification des apports de COD provenant du ruissellement de ceux provenant des écoulements internes aux horizons organiques du sol. L'enjeu est ici la spatialisation verticale des sources. Il s'agit ici d'un enjeu majeur (notamment dans une perspective de modéliser l'impact de changements types changement climatique ou changement d'usage des terres sur les flux de COD) dans la mesure où le COD présent à la surface des sols et en profondeur peut être d'origine, de nature et d'âge très différent. Là encore, si des études existent sur la variabilité verticale de la quantité et de la qualité du COD dans les sols (e.g. Michalzik et al., 2001), aucune étude à notre connaissance

n'a cherché à notre connaissance à établir les liens existant entre cette variabilité verticale et la dynamique du transfert du C. En d'autres termes, la question de la part relative du COD provenant de la surface du sol et du COD provenant de l'intérieur de l'horizon organique demeure une question largement ouverte. Tenter d'apporter des réponses à cette question est l'un des objectifs majeurs de la thèse.

4.2. Nature exacte du réservoir à l'origine du COD et mécanismes de régénération

Une des questions toujours en suspens concernant le COD allochtone est la nature exacte du réservoir ultime à partir duquel se forme ce COD. Trois réservoirs sont cités comme précurseurs possibles (voir la synthèse publié par Kalbitz et al., 2000) : la litière, l'humus du sol, la microfaune du sol. En fait la littérature est très contradictoire sur l'origine du COD. Cette contradiction est bien illustrée par les études présentant des données de ^{14}C permettant de dater les réservoirs précurseurs. Ainsi, Billett et al. 2007 reportent des âges récents (i.e. beaucoup plus récents que le fond humique des sols) pour le COD de rivières drainant des tourbières – c'est-à-dire des âges suggérant une origine à partir de la litière - et au contraire, des âges anciens, équivalents à ceux du fond humique des sols, pour des rivières drainant des BVs agricoles.

Cette polémique ou ces incertitudes concernant la nature du réservoir précurseur se retrouve quant à la nature des mécanismes par lesquels le COD se régénère, et quant à la vitesse à laquelle cette régénération s'opère. De fait, le réservoir de COD mobilisable par les écoulements à un instant T semble être fini, et apparait considérablement plus petit que le réservoir organique total du sol. Ceci est déduit du fait que les concentrations dans les rivières diminuent généralement au cours d'une année hydrologique, les concentrations les plus fortes étant généralement observées lors des premières crues d'automne (Heikkinen, 1989 ; Naden and Mc Donald, 1989 ; Ivarsson and Jansson, 1994a ; Scott et al., 1998). La répétition de ces deux caractéristiques (épuisement apparent du réservoir COD en hiver et au printemps; reconstitution du réservoir en été) pose la question du mécanisme de genèse du COD, et la question de la vitesse de cette genèse. La encore les hypothèses sont multiples et non tranchées. Les principales incluent (voir Kalbitz et al., 2000): i) un effet de dessiccation du sol l'été rendant accessible à la dissolution des molécules organiques qui ne l'était pas antérieurement; ii) la dégradation d'une partie de la litière de l'année; iii) la solubilisation de débris de bactéries aérobies stimulées dans leur développement par la sécheresse du sol et les températures élevées de l'été. Apporter de nouvelles contraintes permettant d'éclairer ce débat est un autre objectif de la thèse.

4.3. Signification des tendances long-termes à la hausse

Comme mentionné plus haut, la signification des augmentations de teneur en COD constatées dans un grand nombre de rivières depuis environ 25 ans fait l'objet d'un très large débat dans la communauté scientifique (Freeman et al., 2001; Hejzlar et al., 2003; Worrall et al., 2003, 2004;

Evans et al., 2005; Matsson et al., 2005; Monteith et al., 2007, Evans et al., 2007; Billett et al., 2007; Jardé et al., 2007). Trois groupes d'hypothèses sont avancées, avec une ligne de partage entre des hypothèses qui considèrent que les augmentations sont des évolutions "anormales" traduisant un destockage d'une partie de la réserve organique du sol et des hypothèses arguant du fait qu'il s'agit au contraire d'une évolution "normale" traduisant un retour à un équilibre pré-industriel.

Conséquence du réchauffement global subit par la planète. Cette première hypothèse considère que le réchauffement climatique que connaît actuellement la planète est à l'origine des augmentations constatées. Elle s'appuie sur des résultats expérimentaux qui ont montré que des périodes de sécheresse affectant des sols riches en tourbes pouvaient déclencher la synthèse d'une enzyme, la phenol oxydase, capable de dégrader la MO stockée dans ces sols et de la transformer en COD (Freeman et al., 2001). Suivant cette hypothèse, l'augmentation de la teneur en COD des eaux de rivière serait la traduction d'un transfert net d'une partie du réservoir MO des sols vers l'océan. Cette hypothèse reprise par plusieurs auteurs (Worrall et al., 2004; Evans et al., 2005) se heurte toutefois à une difficulté majeure, à savoir la coexistence dans une région donnée de rivières montrant des tendances à la hausse et à la baisse (Figure I.12; voir Jardé et al., 2007;). Faire appel à un facteur global comme le climat comme moteur voudrait que toutes les rivières évoluent dans le même sens.

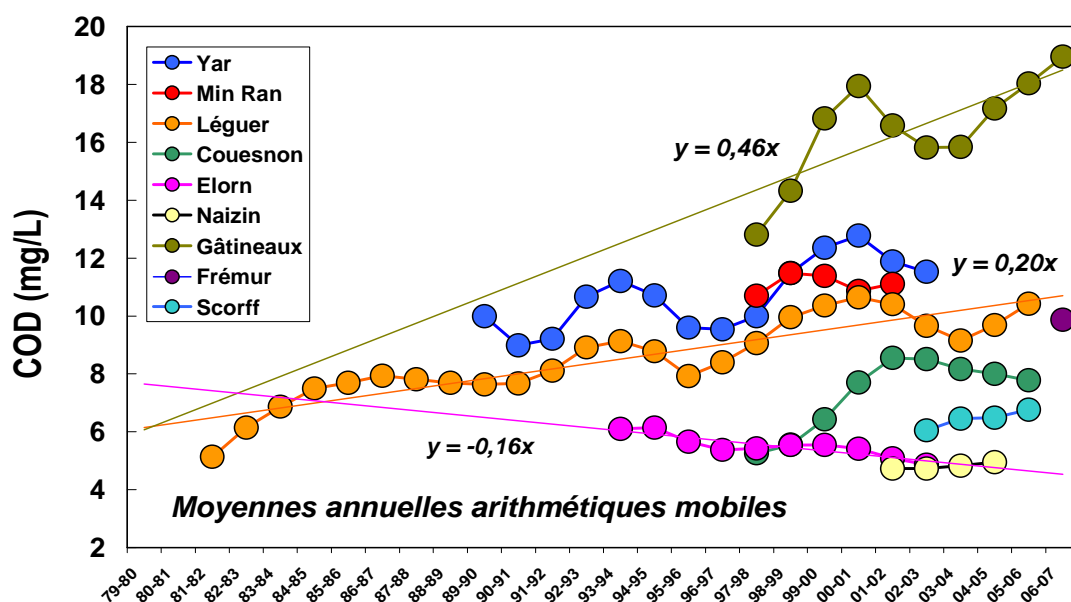


Figure I.12 : Evolution de la concentration moyenne annuelle en COD de captages en rivière de l'ouest de la France disposant d'un suivi haute fréquence (1 mesure par jour) de la teneur en COD (d'après Jardé et al., 2007b; Gruau et al., non publié).

Conséquence d'un changement dans l'usage des terres. Cette deuxième hypothèse considère que l'intensification des pratiques agricoles est à l'origine des évolutions observées, combinée ou non au réchauffement climatique (Evans et al., 2005; Jardé et al., 2007; Billett et al., 2007) Elle s'appuie sur le fait que beaucoup de pratiques agricoles comme le retournement de prairie, l'apport d'amendement organique ou minéral au sol, le chaulage,... ont la capacité d'accroître les

transferts de COD des sols vers les rivières (voir tableau 1). Comme dans la première hypothèse, les augmentations constatées seraient la manifestation d'un destockage d'une partie du réservoir organique des sols au profit de l'océan. L'hypothèse d'un rôle des pratiques agricoles souffre cependant pour l'instant de l'absence d'un lien explicite établi entre les types de trajectoires observées dans les rivières et des types particuliers d'activités sur les BVs. En d'autres termes, cette hypothèse se heurte au fait que des rivières drainant des BVs connaissant des types d'agriculture comparable montre des trajectoires d'évolution différentes dans le temps.

Pratique	Variation de la teneur en COD de la solution du sol ou de la quantité de CO extractible à l'eau	Variation de la quantité de COD exporté	Commentaire	Source
Mise en culture de sol forestier	COO -36 mg/L		Après 2 ans	Deprat et al., 1997
Mise en culture de sol forestier	COO 7 mg/L		Après 2,5 ans	Deprat et al., 1997
Mise en culture de sol forestier	COO pas d'effet		Après 3-10 ans	Meyer et Tate, 1983
Mise en culture de prairie	COO -8,2 mg/L		Après 60 ans de monoculture de maïs	Quideau et Bockheim, 1996
Mise en culture de prairie	COextra -20 à -44 mg/kg	-11 à -82 kg/ha	Après 1-3 ans	Haynes, 2000
Mise en culture de prairie	COextra -5 t mg/kg	-126 kg/ha	Après 43 ans	Saviozzi et al., 1994
Type rotation culturale	COextra -6 à +37 mg/kg	+6 à +37 kg/ha	Légumineuses après graminées	Charligny, 2000; Mizzanino et al., 1993
Chaulage (Forêt)	COextra -485 à -647 mg/kg	+17 à +38 kg/ha	60 heures après chaulage	Erich et Tustly, 1997
Chaulage (Forêt)	COO -817 à -483 mg/kg		23 ans après chaulage	Andersson et al., 2010
Chaulage (Forêt)	COextra pas d'effet	pas d'effet	Trinca armoire après chaulage	Connon et al., 1982
Chaulage (Forêt)	COO -2,6 mg/L		Ruisseau: 5 ans après chaulage	Gierke, 1990
Chaulage (Terre arable)	COO -16,4 mg/L	+6,4 kg/ha	Ruisseau: 16 ans après chaulage	Karick, 1995
Fertilisation azotée minérale (prairie)	COO -63 mg/kg	+63 kg/ha	3-45 kg N/ha/an - sol non drainé	McTernan et al., 2001
Fertilisation azotée minérale (prairie)	COO -20 mg/kg	+20 kg/ha	3-45 kg N/ha/an - sol drainé	McTernan et al., 2001
Fertilisation azotée minérale (Terre arable)	COO -6 à +3 mg/L		200 kg N/ha	Clay et al., 1996
Fertilisation azotée minérale (Terre arable)	COextra 3 à 9 mg/kg	-3,3 à -8,4 kg/ha	160 kg N/ha/an	Charligny et al., 1999
Fertilisation organique (Terre arable)	COextra -0,1 à +3,3 mg/kg		50 m ³ ha d'urine	Shardt et al., 2000
Fertilisation organique (Terre arable)	COextra -0 à 6 mg/kg	+11 à +44 kg/ha	50 à 200 kg de k. organiques/an	Zechner and Götzl, 1994
Fertilisation organique (Terre arable)	COextra -67 à +135 mg/kg	+65 à +181 kg/ha	100 kg/ha de fumier de bovin	Rochette et Gregorich, 1998
Retournement de prairie (Drainage, prairie)	COextra -2 à +32 mg/kg	+1 à +19 kg/ha	Profondeur de labour 5-25 cm	Charligny, 2003
	COO	-33 kg/ha		McTernan et al., 2001

Tableau 1.1 : Synthèse des travaux publiés sur l'effet des pratiques agricoles sur la teneur en COD de la solution du sol et les flux de COD à l'interface sol-eau.

Conséquence d'un arrêt des retombées acides. Cette troisième hypothèse considère, à l'inverse des deux précédentes que l'augmentation de la teneur moyen en COD des rivières mondiales est une évolution "normale" qui "corrige" des diminutions qui auraient été précédemment engendrées par les retombées de pluie acide induites par le développement des sociétés industrielles. Les auteurs tenants de cette hypothèse (Vuorenmaa et al., 2006; Monteith et al., 2007) se basent pour l'invoquer, d'une part sur l'existence de corrélations temporelles négatives entre la teneur en COD et la teneur en SO_4 des rivières confrontées à des augmentations et, d'autre part, sur le fait que des expériences de laboratoires ont démontré qu'une diminution de l'acidité du sol conduisait à une augmentation de la teneur en COD de la solution du sol. Cette hypothèse est cependant confrontée, comme l'hypothèse "changement climatique" au fait que si elle est vraie, on devrait s'attendre à ce que toutes les rivières d'une même région voit leur teneur en COD augmenter, ce qui n'est pas le cas (voir Jardé et al., 2007). Le moteur "réduction de l'acidité" est en effet un moteur global que l'on prévoit agir uniformément à une échelle régionale.

Résoudre la question de la signification des tendances à la hausse des concentrations en COD observées dans beaucoup de rivières du Monde est un problème complexe que nous n'entendons pas traiter directement dans cette thèse. Notre contribution sera indirecte, consistant à mieux comprendre les mécanismes de transfert du COD des sols vers les eaux et à élaborer des modèles de transfert. L'une et l'autre de ces tâches sont des préalables à une modélisation de l'impact du changement climatique et des changements d'usage des terres sur les flux de COD entre continents et océans, qui à terme permettra de savoir laquelle des hypothèses énoncées plus haut est la bonne.

5. Enjeux et apports possibles de la modélisation

Face aux différentes questions en suspens que nous entendons traitées, la modélisation peut apporter une aide précieuse sur deux plans. D'une part, elle peut permettre de tester des hypothèses sur les mécanismes et la localisation spatiale des sources de COD dans les BV. D'autre part, elle peut permettre de construire des scénarii d'évolution de la teneur en COD des eaux de surface en réponse par exemple aux changements du climat pour peu que les relations entre climat et stock de COD disponible au niveau du sol soient élucidées et formalisées mathématiquement.

Dans l'une et l'autre de ses perspectives, un des enjeux majeurs de la modélisation est la compréhension et la formalisation des transferts de COD en période de crue, sachant que les crues constituent les principales périodes de transfert du COD, du sol vers les rivières. Cette nécessité impose comme préalable de connaître avec précision la dynamique du COD pendant la crue, ce qui impose le plus souvent i) de disposer de données de terrain au pas de temps horaire et ii) de disposer de chroniques sur des séries de crues de manière à évaluer les différences entre crues. Paradoxalement, seuls quelques travaux ont été dirigés dans ces deux directions jusqu'à présent laissant ce chantier préalable à la modélisation largement ouvert (Grieve, 1984, 1990 ; Chapman et

al., 1993 ; Worrall et al., 2002). C'est pourquoi l'acquisition de concentrations de COD au pas de temps horaire sur une série de crues a été une des priorités de cette thèse.

La modélisation des concentrations en COD à l'échelle du BV a déjà été abordée (Grieve et al., 1990 ; Hornberger et al., 1994 ; Boyer et al., 1996 ; 2000). Les modèles ont plusieurs points en commun :

- ✓ La partie hydrologique des modèles se base sur une discrétisation spatiale du paysage. Cette démarche sous forme de compartiments a une résolution spatiale qui s'échelonne du pixel de quelques mètres carrés au sous-bassin versant ;
- ✓ la topographie est une information essentielle utilisée dans tous les modèles pour simuler la saturation spatiale des horizons de surface. Cette information permet d'accéder aux écoulements de surface voire de sub-surface;
- ✓ dans le cas où le modèle simule un écoulement de sub-surface, une compartimentation verticale s'ajoute au maillage horizontal. Les différents écoulements de sub-surface (écoulement profond, écoulement dans l'horizon superficiel) sont alors déterminés à partir de réservoirs de vidange connectés latéralement et/ou verticalement;
- ✓ l'utilisation d'un maillage 3D est généralement choisie afin de reproduire des variations fines de débit et/ou de hauteur de nappe dans le temps;

d'une façon générale, les choix de modélisation reposent sur l'objectif de modélisation (test d'hypothèse de fonctionnement d'un bassin versant précis, construction d'un modèle robuste dans un but de prédiction) lui-même dépendant des données des données utilisées dans la conceptualisation, la construction et le test du modèle.

Le module hydrologique le plus couramment utilisé dans les modèles publiés est le modèle TOPMODEL. La réponse hydrologique fournie par TOPMODEL sert de données d'entrée. Les autres modules constitutifs des modèles sont: i) un module gérant la production de COD, ii) un module de décomposition généralement fonction de la température gérant sa dissipation par minéralisation; iii) un module d'épuisement à décroissance généralement exponentielle, pour tenir compte du caractère fini du stock de COD produit en début de cycle (CSTR continuous stirred tank reactor). Ces modèles ont eu pour principal but de tester le rôle de la fonte des neiges sur les flux de COD à la rivière dans des bassins versants alpins. Les résultats de ces études montrent que les concentrations en COD sont principalement contrôlées par le lessivage des horizons superficiels lors de la fonte des neiges. Les comparaisons entre données observées et simulées ont permis de considérer ces modèles comme acceptables. Par contre aucun de ces modèles n'a considéré la présence d'une éventuelle contribution autochtone en été. Boyer et al. (2000) n'ont, par exemple, pas réussi à simuler la légère augmentation des teneurs en COD observée en été dans le cours d'eau qu'ils ont étudié.

6. Conclusion

Cette revue bibliographique a montré que le compartiment COD des cours d'eau était un compartiment complexe, fait de MO d'origine autochtone et de MO d'origine allochtone, ces dernières étant largement prédominante. Cette même revue bibliographique a également montré que le compartiment COD des rivières étant un compartiment très instable soumis à des variations de taille depuis des échelles de temps journalières jusqu'à des échelles des temps pluri-annuelles. Nous avons également montré que le transfert de COD des sols vers les rivières se faisait sous l'action de deux mécanismes hydrologiques principaux (la remontée de nappe et le ruissellement sur zone saturée), lesquels étaient spatialisés dans le BV, spatialisant pas là les sources de MO (zones plates de fond de vallée). Il est également apparu que la production de COD au niveau du sol et son transport de COD dans les écosystèmes terrestres étaient sous l'influence d'un large panel de facteurs environnementaux comme le régime hydro-climatique, le fonctionnement hydrologique, la géomorphologie du bassin, l'abondance de sols organiques ainsi que les populations microbiennes (Eckhardt et Moore, 1990 ; Dalva et Moore, 1991 ; Hope et al., 1993, 1997 ; Aitkenhead et al., 1999; Kalbitz et al., 2000).

Cette synthèse nous a également permis de passer en revue la plupart des points faisant actuellement débat dans la communauté scientifique. Les points spécifiques auxquels le travail qui suit va tenter d'apporter des réponses sont:

- La localisation spatiale des sources de COD dans les paysages et la contribution relative des flux issus de la surface et de l'intérieur des sols;
- La dynamique horaire du COD pendant un épisode de crue et l'évolution de cette dynamique lors d'épisodes de crue successifs;
- La taille du stock de COD disponible au niveau du sol et sa sensibilité au flux d'eau écoulés;
- L'impact des facteurs hydro-climatiques sur l'évolution long-terme des teneurs en COD des rivières ;
- L'apport de la modélisation couplée hydro-géochimique en tant qu'outil de compréhension des mécanismes impliqués dans le transfert du COD des sols vers les eaux de rivière et des facteurs de contrôle de ces transferts;
- L'apport de la modélisation en tant qu'outil de prédiction des concentrations en COD des rivières.

L'étude qui suit utilisera le BV du Coët Dan comme site expérimental d'étude. Ce dernier, situé dans le Morbihan et intégré à l'Observatoire national de Recherche en Environnement (ORE) Agrhys (www.inra.fr/ore_agrhys) est un BV développé sur socle caractérisé par la présence de nappes superficielles à forts battements verticaux. Il est le lieu d'une activité agricole intensive. Son statut de BV appartenant au réseau national des ORE fait qu'il bénéficie d'un suivi continu des débits et de la qualité de l'eau (incluant le COD) dans la rivière. Ainsi, ce BV dispose de chroniques

journalière de la teneur en COD à son exutoire depuis 1999. Il bénéficie aussi d'un réseau d'équipement très complet permettant de prélever l'eau du sol à différentes profondeurs et ainsi d'appréhender la production du COD et sa variabilité spatiale. Par ailleurs les nombreuses études hydrologiques et hydro-chimiques effectuées antérieurement sur ce BV (e.g. Durand and Juan Torres, 1996; Molénat, 1999; Dia et al., 2000; Molénat et al., 2002) font que la dynamique du transfert de l'eau y est bien connue. L'ensemble de ces outils et degré de connaissance permettent une approche spatio-temporelle, nécessaire, si l'on souhaite identifier les réservoirs et les mécanismes responsables des variations journalières, saisonnières et pluri-annuelles des concentrations en COD observées dans le cours d'eau du Coët-Dan.

Chapitre II : Présentation du bassin
versant de Kervidy-Naizin et des données
acquises sur ce bassin-versant, et
utilisées dans cette thèse

www.inra.fr/oreaghrys).

Au vu des objectifs scientifiques posés dans cette étude, le bassin versant paraît particulièrement adapté car :

- Ce site, qui fait partie du réseau national d'ORE (Observatoire de Recherche en Environnement) mis en place conjointement en 2003 par le CNRS, l'INRA et le Cemagref, bénéficie d'un suivi continu des débits, hauteurs de nappe, de la pluviométrie, des températures de l'air et du sol.

Les nombreuses études pédologiques, hydrologiques et biogéochimiques dont il a fait l'objet par les équipes de l'INRA, du CNRS, du Cemagref et du BRGM font que nous disposons de modèles de fonctionnement – notamment hydrologiques – bien contraints intégrant la variabilité spatio-temporelle des différents forçages (climat, activités agricoles,...).

Depuis 1999, ce BV fait l'objet de suivis MO hautes fréquences à l'exutoires (mesure des concentrations en COD au pas de temps journalier), complétés par des mesures ponctuelles des concentrations en COD des eaux du sol

Il rassemble tout un ensemble d'équipements (piézomètres, pluviomètres, stations de jaugeage) permettant d'effectuer des prélèvements complémentaires de l'eau de la rivière et des eaux du sol à différentes profondeurs (50cm à 40m) et en différents points du bassin (zones humides, versants cultivés), en cas de besoins propres à une étude spécifique.

- Sa petite superficie permet d'avoir une connaissance relativement précise des caractéristiques physiques et agronomiques du bassin.
- Ce bassin est représentatif d'un fonctionnement de nappe superficielle sur substrat peu perméable, avec en particulier une zone saturée de bas de versant importante.
- Il est le siège d'une activité agricole parmi les plus intensives de Bretagne. La SAU représente 90 % de la surface totale du bassin.

1.2. Caractéristiques du bassin versant

1.2.1. Localisation

Le ruisseau du Coët Dan est situé dans le département du Morbihan à 20 km de Pontivy (Figure II.1). Il est un affluent de l'Evel, lui même affluent du Blavet. A l'échelle du sous-bassin de Kervidy, le ruisseau est d'ordre 2 (Strahler, 1952), et la superficie du bassin versant est de 4,82 km².

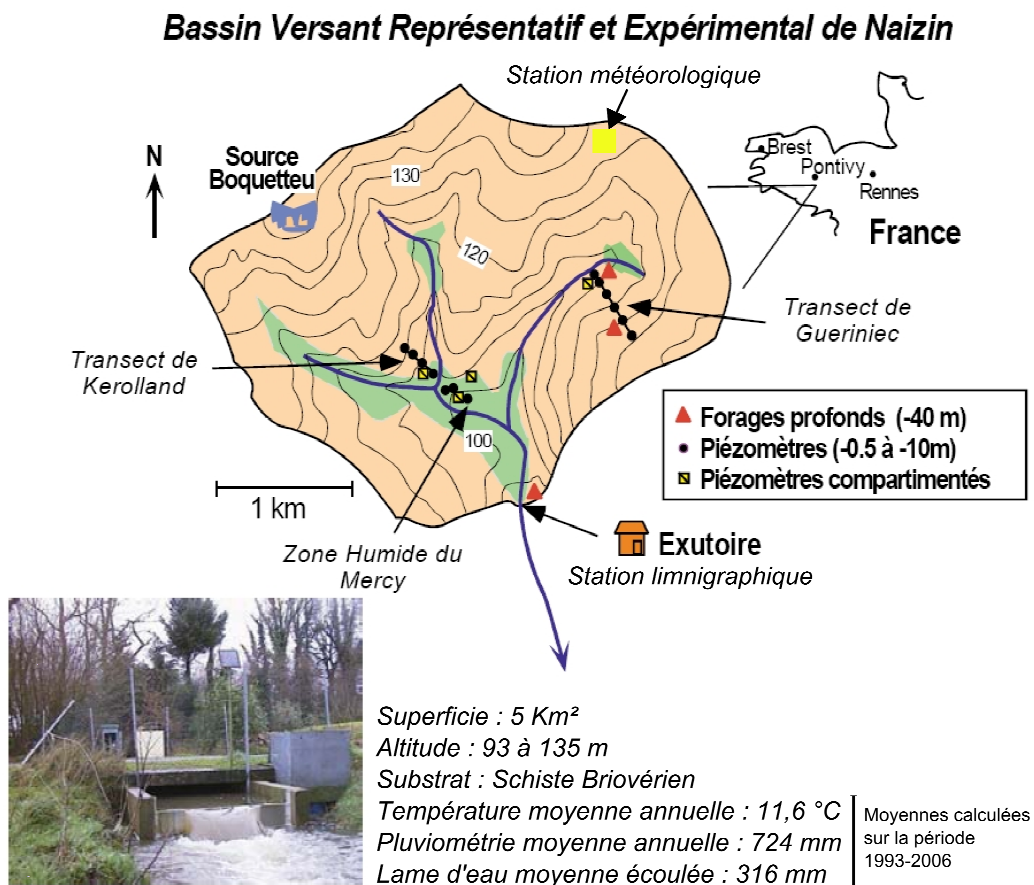


Figure II.1: Présentation du bassin versant de Kervidy.

1.2.2. Géologie

La géologie du bassin de Coët Dan a été détaillée par Barrois *et al.* (1977). Le bassin repose sur des schistes briovériens dont la dégradation fournit une altérite assez homogène sur le bassin. On peut tout de même rencontrer quelques inclusions de quartzite ou des formations gréseuses. L'analyse de carottes réalisées au cours de travaux de forage menés par le BRGM a permis de distinguer, de la surface vers la profondeur, trois ensembles majeurs dans les profils d'altération :

- sol sur limon (limon alluvial hydromorphe sur galets en fond de vallée, ou limons éoliens sur les versants) d'une épaisseur n'excédant pas 1,20 m

- altérites de schistes et de grès (grès altérés à matrice jaunâtre inter plaquettes; grès peu altérés recouverts localement de plaquettes ferrugineuses), dont l'épaisseur varie entre 1m et plusieurs dizaines de mètres
- roche saine comprenant des séries grésos-silteuses à silteuses, des grès, et plus localement des argilite.

Le cours d'eau se situe au milieu d'alluvions modernes argilo-sableuses, localement tourbeuses.

1.2.3. Caractéristiques géomorphologiques

De par sa géomorphologie, le bassin versant du Coët-Dan est assez représentatif d'une grande partie des petits bassins versants du Nord-Ouest de la France, caractérisé par de faibles pentes et des sols sur substrat peu perméable. La partie amont du bassin versant du Coët Dan est un plateau qui culmine à 135 mètres d'altitude, et présente en majorité des champs ouverts. La limite du sous-bassin versant amont de Kervidy-Naizin (altitude 93 m), correspond approximativement à la transition entre la zone amont à bocage très dégradé et la zone aval avec un réseau bocager mieux préservé.

1.2.4. Caractéristiques pédologiques

La carte pédologique à l'échelle 1/10000 a été réalisée par Walter et al. (1998). La cartographie a été effectuée selon la méthode des "4 critères" (Figure II.2). Elle est fondée sur 960 sondages à la tarière et sur 28 profils pédologiques. La figure II.2 montre la carte des sols, identifiant 13 groupes de sols. Ces unités des sols peuvent être regroupées selon le degré d'hydromorphie des sols : sols bien drainés sans hydromorphie ; sols peu hydromorphes et sols de forte hydromorphie. Cette carte révèle l'existence de deux domaines: le premier sur les plateaux et les versants présente des ensembles de sols bruns bien drainés ; le second, dans les zones de bas fonds regroupe des sols hydromorphes.

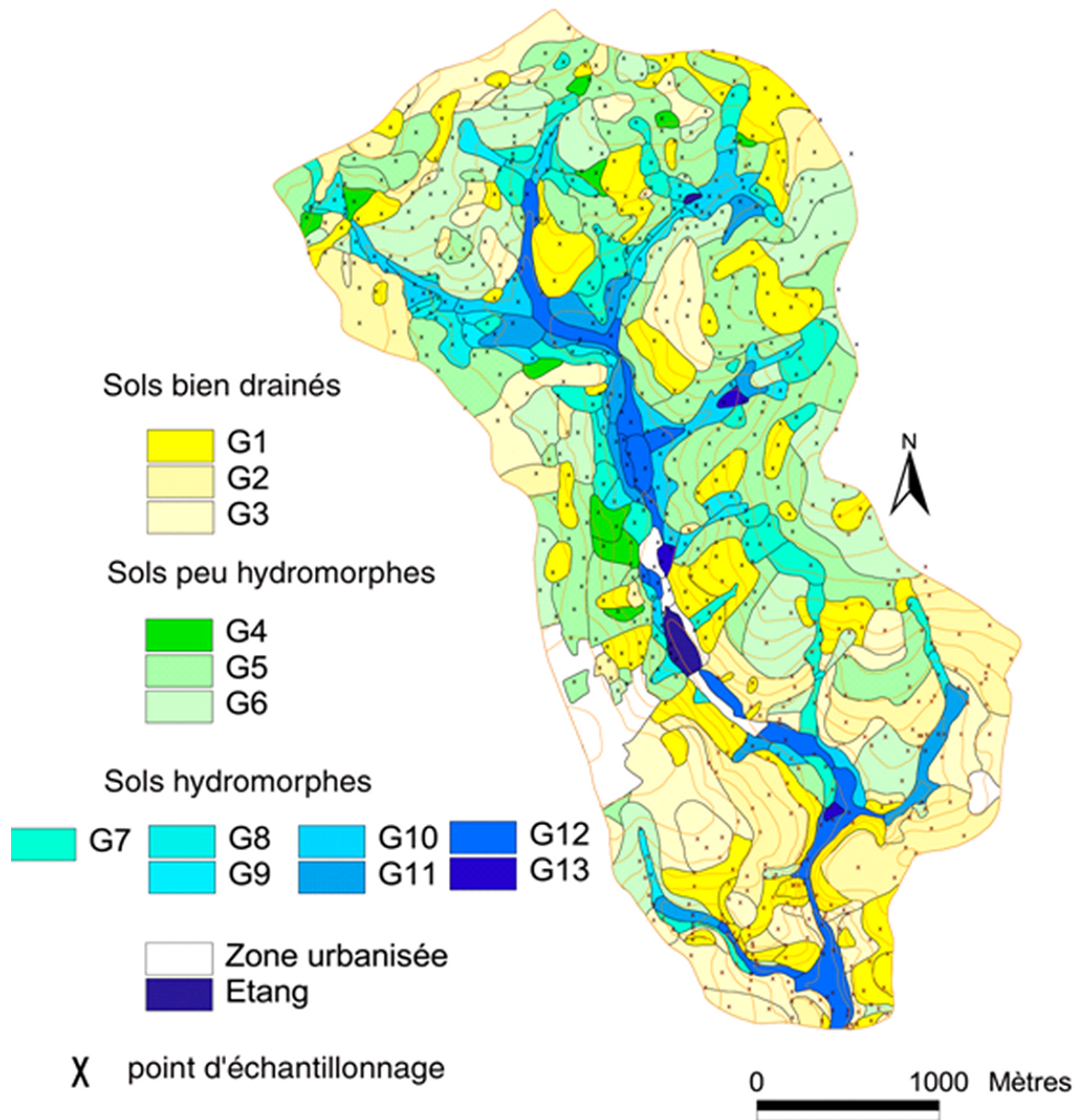


Figure II.2 : Carte pédologique du bassin.

Nous présentons dans le Tableau 1, la teneur en carbone organique des sols. Cette campagne de mesure regroupe des données collectées à différentes profondeurs le long d'un transect partant des versants cultivés aux zones de bas fonds. Deux gradients sont observables:

- une diminution rapide des teneurs en carbone du sol avec la profondeur (i.e. dans les zones de bas fonds, ainsi que sur les versants cultivés)
- une diminution des teneurs en carbone du sol à mesure que l'on s'éloigne du cours d'eau.

Site	Wetland area									Cultivated bottom hillslope						Cultivated hillslope					
Distance to stream (m)	10						20			30			100			200			400		
Depth (cm)	0-20	20-40	40-60	60-80	80-100	100-110	0-20	30-50	0-20	30-50	0-40	50-70	70-85	0-40	50-70	80-100	0-40	55-75	80-100		
C.Org (%)	4.4	0.4	0.4	0.3	0.4	0.2	2.6	1.0	1.5	0.4	1.1	0.1	0.1	1.3	0.1	0.1	0.9	0.2	0.2		

Tableau II.1: Teneur en carbone organique des sols du bassin versant de Kervidy-Naizin.

Ce type de contexte - i.e. des sols riches en matière organique développé sur des sols peu perméables sujets à de fréquentes saturation en eau comme en atteste leur caractère hydromorphe - peut être considéré, à première vue, comme un contexte favorable au de COD du sol vers les eaux de surfaces.

1.2.5. Le cours d'eau

Le cours d'eau du Coët Dan est un affluent de l'Evel, lui même affluent du Blavet. Dans le sous bassin de Kervidy-Naizin, le ruisseau s'écoule du nord au sud sur 4,4 km. La topographie est relativement plane (Figure II.3).

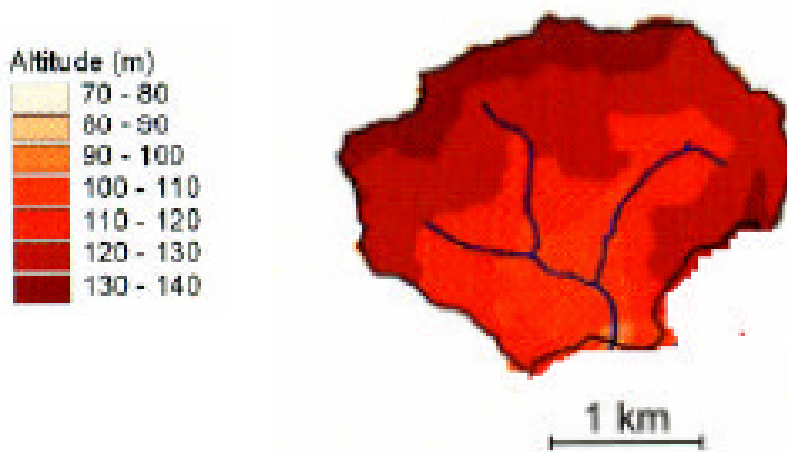


Figure II.3: Altitudes du bassin versant de Kervidy (MNT, 20 m) (Viaud, 2004).

La largeur à l'exutoire est de plus de 2 m. La pente moyenne du bras le plus long est de 0,01%. Les berges sont dans l'ensemble bien préservées, avec des ripisylves développées (Figure II.4). Dans les parties amonts du réseau, elles sont toutefois parfois réduites à la strate herbacée.

a)



b)



— ripisylve
— clôture

1 km

Figure II.4: Caractéristiques des berges le long du cours d'eau du Coët Dan, bassin versant de Kervidy-Naizin en 2005.

a. Illustrations

b. Cartographie

1.2.6. Caractéristiques climatiques et hydrologiques

Le climat est océanique. Les moyennes hydro-climatiques annuelles ont été calculées sur la période 1993-2006. La température moyenne annuelle est de 11,6 °C. La pluviométrie moyenne est de 724 mm. La Figure II.5 compare les moyennes annuelles de la pluviométrie, des débits et des températures, de 1993 à 2006.

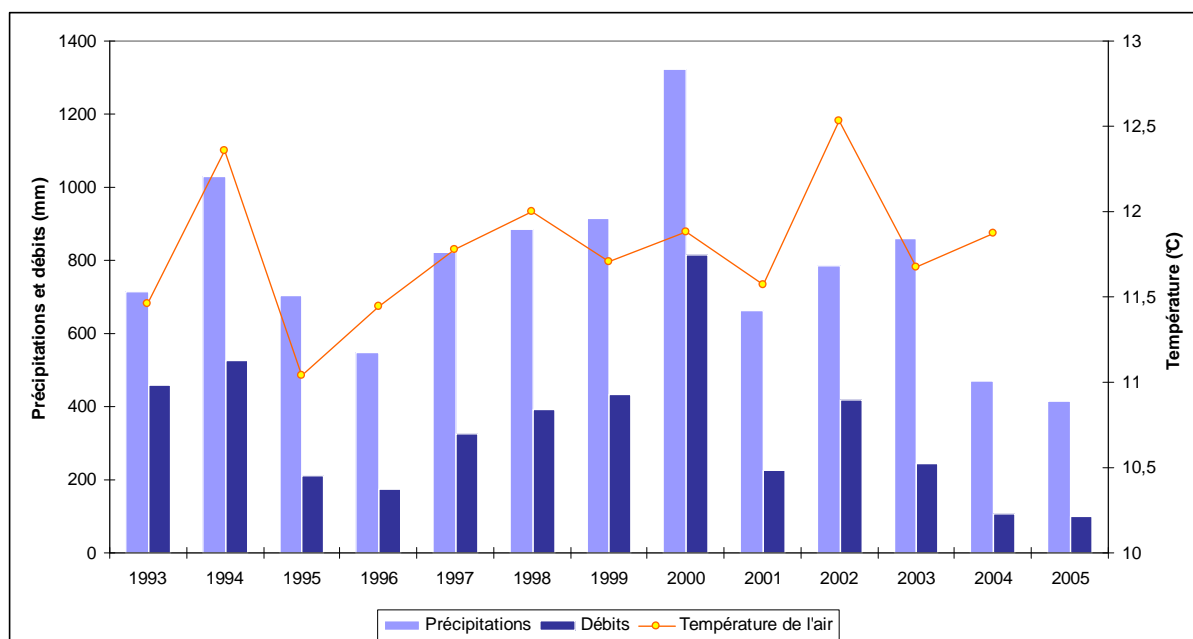


Figure II.5: Présentation des moyennes annuelles des précipitations, des débits et des températures de l'air sur la période 1993-2005. Les années considérées sont des années hydrologiques (i.e 1er septembre au 31 août).

La variabilité interannuelle des débits et des précipitations est assez forte malgré le caractère océanique tempéré du climat, respectivement d'un facteur 4 et 2. Les pluies supérieures à 20 mm par jour sont exceptionnelles: les intensités sont inférieures à 4 mm/h pour 80% des épisodes pluvieux. L'écoulement annuel moyen sur 13 ans est de $316 \text{ mm}\cdot\text{an}^{-1}$. La phase de recharge du bassin versant s'étend suivant les années d'octobre à février, la phase de vidange s'étendant de mars à août; l'écoulement maximal se produit le plus souvent en février, quand la nappe est au plus haut. Le volume d'eau stocké dans le sous-sol schisteux est insuffisant pour assurer le soutien de l'étage ; le ruisseau tarit donc souvent en été. Au niveau du sous-bassin de Kervidy-Naizin, le ruisseau est en général à sec de mi juillet à mi novembre. Les versants sont des sols bien drainés favorisant, de fait, l'infiltration verticale. Les zones de bas de versant sont caractérisées par l'importance des écoulements de surface contraints par la présence d'une nappe affleurante entre Novembre et Juin (e.g. Molenat, 1999). La superficie des zones humides, principalement localisées aux abords du cours d'eau, représente entre 5 et 20 % de la surface totale du bassin suivant les conditions hydro-climatiques (Gascuel-Odoux et al., 1998).

1.2.7. Caractéristiques agronomiques

Le bassin versant de Kervidy est le siège d'une agriculture très intensive. L'occupation des terres se répartit entre céréales, maïs, cultures fourragères, prairies temporaires et permanentes, et légumineuses. La surface en prairies permanentes a globalement diminué depuis les années 70, pour évoluer en prairies temporaires, maïs fourrage et cultures céréalières. Entre 1993 et 2002, le CEMAGREF a effectué un relevé au sol des cultures d'été de la quasi-totalité des parcelles (Figure II.6) (Bordenave et al., 2005).

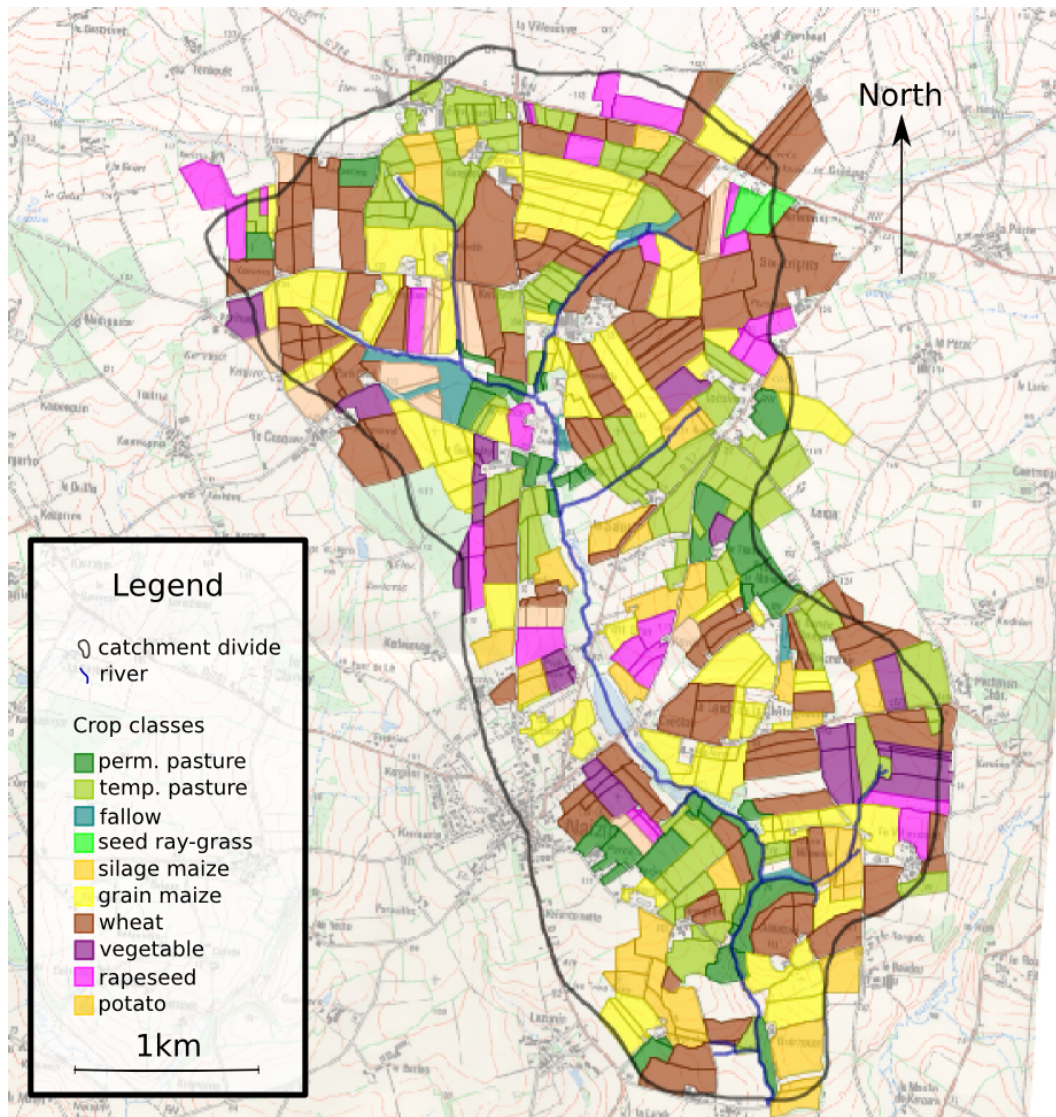


Figure II.6 : Carte du parcellaire et de l'occupation du sol sur le bassin versant du Coët-Dan (Données 2000).

En 1996, les céréales, le maïs, les prairies permanentes et temporaires et les autres cultures occupaient respectivement 24%, 23%, 22% et 31 % de la surface totale. L'élevage hors sol, très développé, comporte des élevages de porcs et de volailles, l'élevage bovin étant lui essentiellement consacré à la production laitière. La charge en animaux est particulièrement forte, puisque en 1996, le nombre de porcs par hectare était de 24, à comparer aux densités moyennes de 5,5 et 0,6 porcs/ha à l'échelle de la Bretagne et de la France.

Le remembrement de 1973 a concerné 73 % de la surface du bassin, dont on a déjà souligné le contraste entre ses parties amont et aval, tant au niveau du parcellaire (taille des parcelles et présence ou pas du bocage) que de la morphologie du terrain et de l'occupation du sol. De plus, suite au remembrement, un grand nombre de haies ont été arasées. Les haies qui subsistent sont surtout localisées dans les bas de versants, à la limite des cultures et des prairies, et le long du réseau routier.

2. Equipement et données disponibles

Dans cette partie, nous présentons les mesures et prélèvements réalisés aux exutoires ainsi que dans les zones de bas fonds et les versants cultivés.

2.1. Equipements

Le bassin versant de Kervidy-Naizin rassemble tout un ensemble d'équipements permettant un suivi hydro-climatique très complet. Ce bassin est équipé de :

- **Transects piézométriques** : Deux transects piézométriques (i.e Kerroland et Gueriniec; Figure II.1) permettent de suivre en continue les variations de nappe depuis les zones de bas-fond jusqu'au sommet des versants. Ce dispositif permet aussi le prélèvement d'eau du sol. Deux piézomètres situés dans la zone humide du Mercy permettent d'échantillonner spécifiquement l'eau superficielle des zones de bas-fond.
- **Pièges à eaux** : ce dispositif permet le prélèvement d'échantillons d'eau du sol à différentes profondeurs (qq cm, 5-10 cm, 15-20 cm et 35-40 cm) dans la zone humide du Mercy.
- **Station limnigraphique** : La station limnigraphique de Kervidy, sur le Coët Dan, est située à l'exutoire du bassin versant de Kervidy-Naizin à l'aval d'une zone relativement peu pentue (1% de pente). La hauteur d'eau est mesurée dans un bac tranquilisateur au moyen d'une sonde à pression et d'un capteur à flotteur. La courbe de tarage a été ajustée par Carlier (1998)
- **Station météorologique** : Située dans le Nord Est du bassin versant ce dispositif permet de mesurer les précipitations, les températures de l'air et du sol (10 et 50 cm)

2.1.1. Prélèvement et dosage du COD

Les concentrations en COD sont mesurées au laboratoire de géochimie de l'UMR CNRS Géosciences Rennes, à l'aide d'un analyseur de carbone Shimadzu®, modèle TOC 5050A. Les échantillons d'eau du sol sont prélevés par le personnel technique de cette UMR. Les prélèvements journaliers à l'exutoire du bassin versant sont réalisés par un employé de la commune de Naizin. Tous les échantillons sont immédiatement filtrés sur site à 0,2 μm . Les échantillons d'eau de rivière sont stockés dans le noir à 4°C dans un réfrigérateur installé dans le local installé à l'exutoire du bassin versant.

La limite de détection calculée sur l'analyseur de carbone utilisé dans ce travail en utilisant un catalyseur de sensibilité dite normale est de 0,31 mg.l^{-1} . La limite de quantification est logiquement plus élevée: 0,41 mg.l^{-1} . Ces résultats permettent de conclure que le catalyseur dit de "sensibilité normale" qui équipe en routine cet analyseur est adapté à l'analyse de la plupart des eaux douces naturelles. Les tests d'étalonnage effectués ont montré que l'appareil Shimadzu® TOC 5050A était très stable dans le temps, les dérives constatées étant inférieures à 5%. De ce fait, une procédure

allégée d'étalonnage comprenant l'injection d'un seul point de gamme en début de chaque série d'échantillons suffit à garantir une bonne justesse des résultats. L'application de cette procédure conduit à des erreurs de $\pm 5\%$, erreurs déterminées sur la base de l'analyse répétées de solutions standard de biphtalate de potassium.

Les trois méthodes susceptibles d'être mises en oeuvre par l'analyseur Shimadzu® TOC 5050A (COD = CT - CI; NPOC, NPIW) ont été testées. Seule la méthode COD = CT - CI (ou CT est le carbone total et CI le carbone inorganique présent dans l'échantillon) permet de doser la totalité du compartiment "matière organique dissoute" des eaux douces naturelles. Les deux autres ne permettent pas d'appréhender les molécules les plus volatiles, les écarts entre valeurs "vraies" et valeurs "mesurées" pouvant aller jusqu'à 25%.

Des expériences visant à tester les modalités de préparation et de conservation des échantillons ont également été effectuées. Les résultats montrent que pour des eaux peu chargées en matière organique (COD < 2 mg.l⁻¹), l'absence de filtration in situ ne modifie pas la teneur du COD, même après des temps de conservation aussi longs que 2 mois. Pour des eaux plus chargées comme des eaux du sol, la filtration retardée est susceptible d'engendrer des écarts importants (>5%) entre valeurs mesurées et valeurs vraies. Ce problème ne concerne pas les résultats présentés et discutés dans cette thèse, tous les échantillons étant filtrés directement sur le terrain.

2.2. Données disponibles

On détaille ici une des originalités de notre jeu de données, qui réside dans un suivi très dense des concentrations en COD à l'exutoire du bassin versant de Kervidy, ainsi que dans la disponibilité, en parallèle aux données sur le cours d'eau, de données sur la concentration en COD des eaux du sol (versants et zones de bas fonds).

2.2.1. Données COD

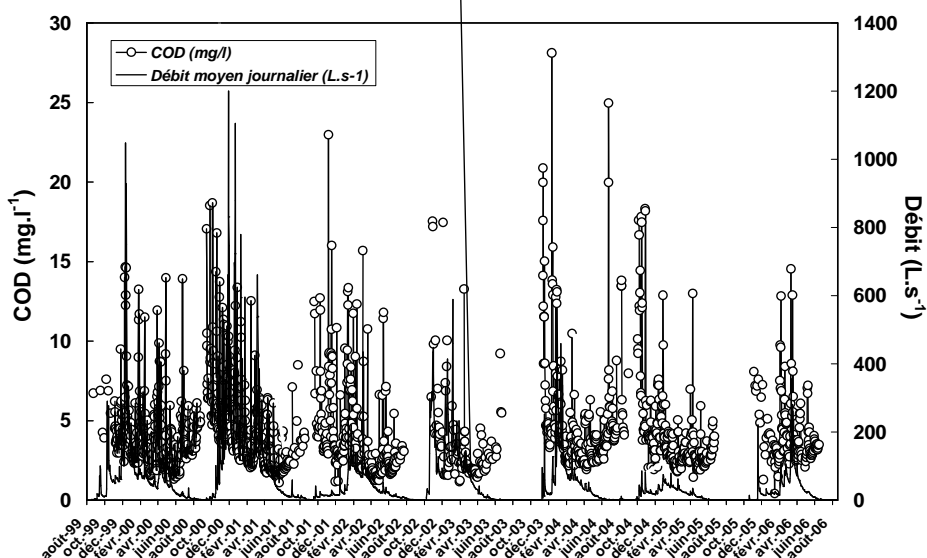


Figure II.7 : Série temporelle des concentrations en COD à l'exutoire du bassin-versant telle que fournie par les suivis longue durée, haute-fréquence réalisés sur ce bassin versant.

Suivi des eaux à l'exutoire

Les concentrations en COD à l'exutoire sont suivies depuis le 1^{er} septembre 1999 à raison d'un échantillon tous les jours, sauf lors de l'année hydrologique 2002-2003 où le pas de temps a été étendu à 1 échantillon tous les 3 jours. La chronique utilisée dans cette thèse va du 1^{er} septembre 1999 au 31 août 2006, soit sept années hydrologiques consécutives, et est présentée sur la Figure II.7.

Suivi des eaux du sol

Concernant les eaux du sol, les suivis sont temporellement moins denses et moins continus que pour les eaux à l'exutoire. Nous disposons, entre janvier et mai 2005, d'un suivi bi-mensuel des concentrations en COD dans la zone humide du Mercy à différentes profondeurs: 5-10 cm, 15-20 cm, 35-40 cm (Figure II.7). Des pièges à eaux (Bourrié et al., 1999) sont utilisés pour collecter les échantillons.

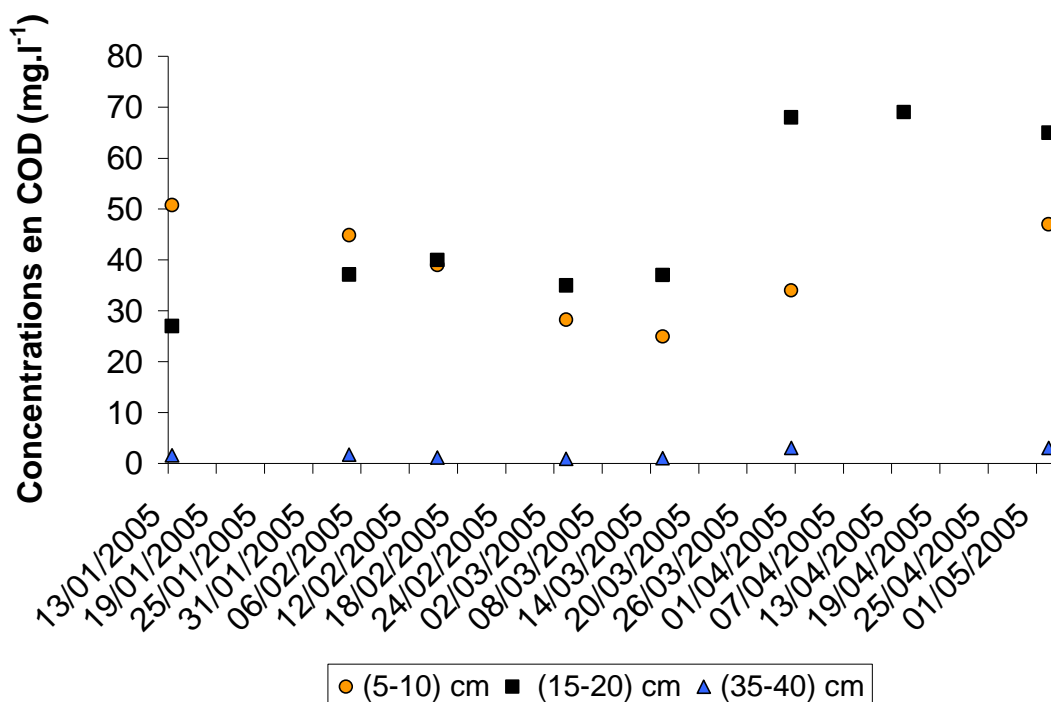


Figure II.8 : Série temporelle des concentrations en COD mesurées à trois profondeurs (5-10 cm, 15-20 cm et 35-40 cm) dans le sol de la zone humide du Mercy.

Suivi des eaux de pluie

Concernant les eaux de pluie, nous disposons de suivis hebdomadaires entre 1999 et 2003.

Suivis en crues

Entre le 15 février et le 2 avril 2006 huit crues ont été échantillonnées (Figure II.8), spécifiquement dans le cadre de cette thèse. Les prélèvements d'eau dans les cours d'eau ont été réalisés par des préleveurs automatiques localisés à l'exutoire du bassin versant de Kervidy, 2 m en amont de la station limnigraphique. Ils disposent de 24 bidons de 400 ml. Le déclenchement en crue

se fait sur alarme de hauteur d'eau : le préleveur s'enclenche lorsque la hauteur d'eau atteint le seuil fixé par l'utilisateur. La fréquence des prélèvements varie entre 1 échantillon toutes les demi-heures à un échantillon toutes les quatre heures, selon l'hydrogramme de crue. Les mesures en période d'inter-crue sont journalières.

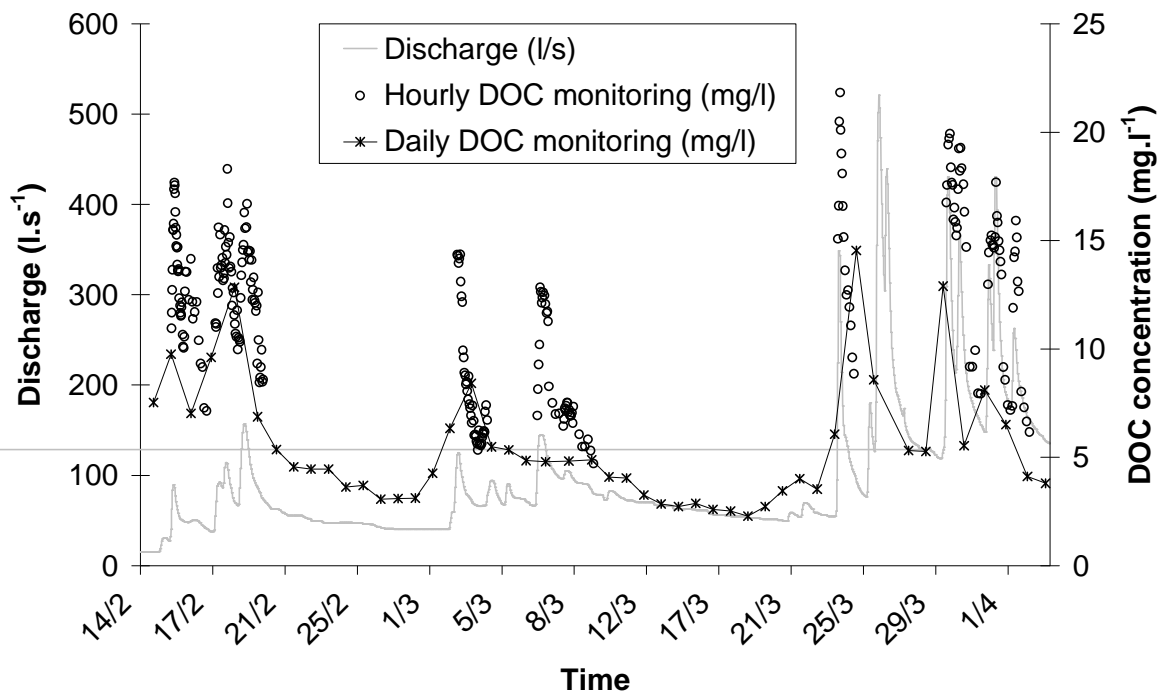


Figure II.9 : Série temporelle des concentrations en COD à l'exutoire du bassin-versant telle que fournies (i) par les suivis longue durée et (ii) par le suivi de crue, entre février et avril 2006.

2.2.2. Données hydro-climatiques

Sur la période 1999-2006 nous disposons d'un suivi continu (i) des débits à l'exutoire (Figure II.10), (ii) des hauteurs de nappe le long du versant et dans les zones de bas fonds (Figure II.11), (iii) des précipitations, (iv) de la température atmosphérique et (v) de la température du sol (Figure II.12). Cette dernière est mesurée à 2 profondeurs (10 cm et 50 cm), à la station météorologique installée sur le bassin versant. Les précipitations sont mesurées à cette même station par un système à auget (Figure II.10).

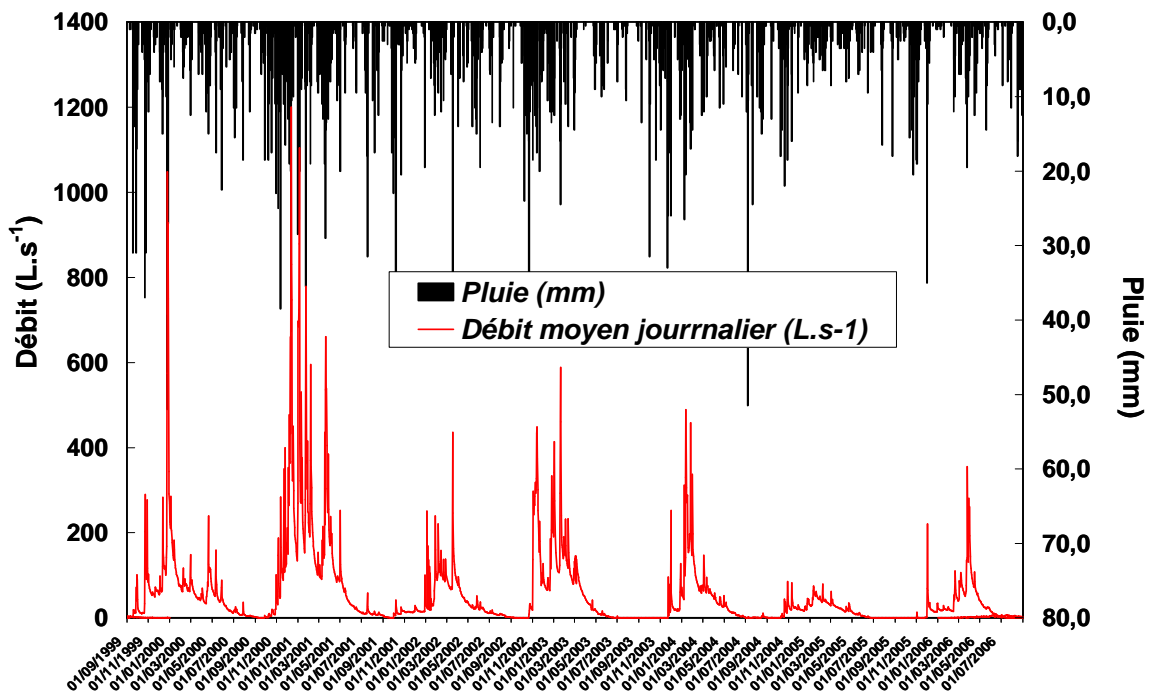


Figure 11.10 : Séries temporelles des débits moyens journaliers et des pluies journalières obtenues respectivement à l'exutoire et à la station météorologique.

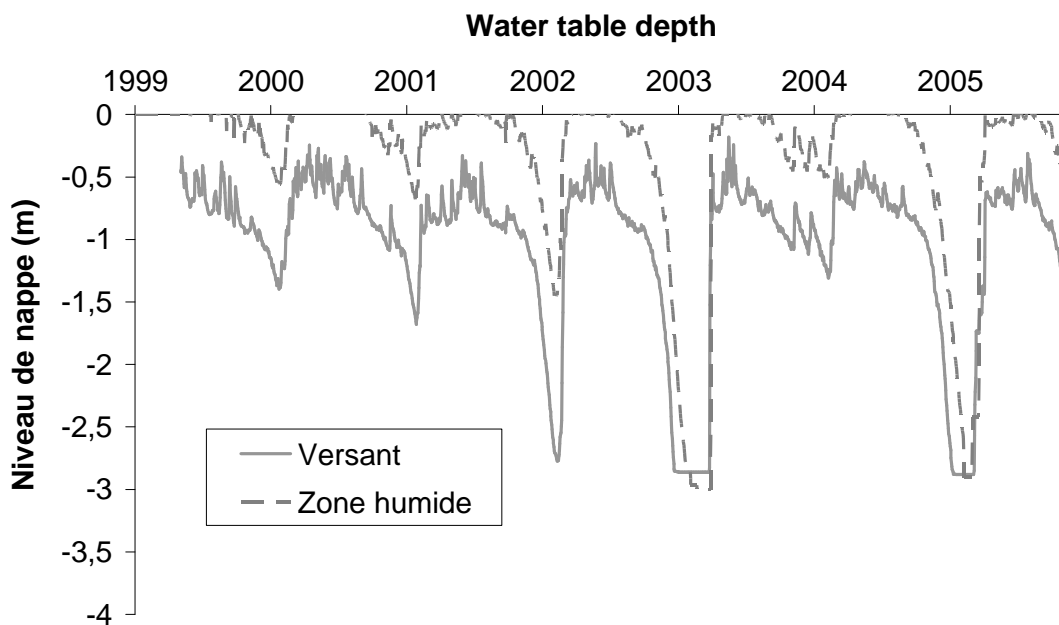


Figure 11.11 : Séries temporelles des hauteurs de nappe suivies dans la zone humide du Mercy et sur le versant (Transect de Kerolland).

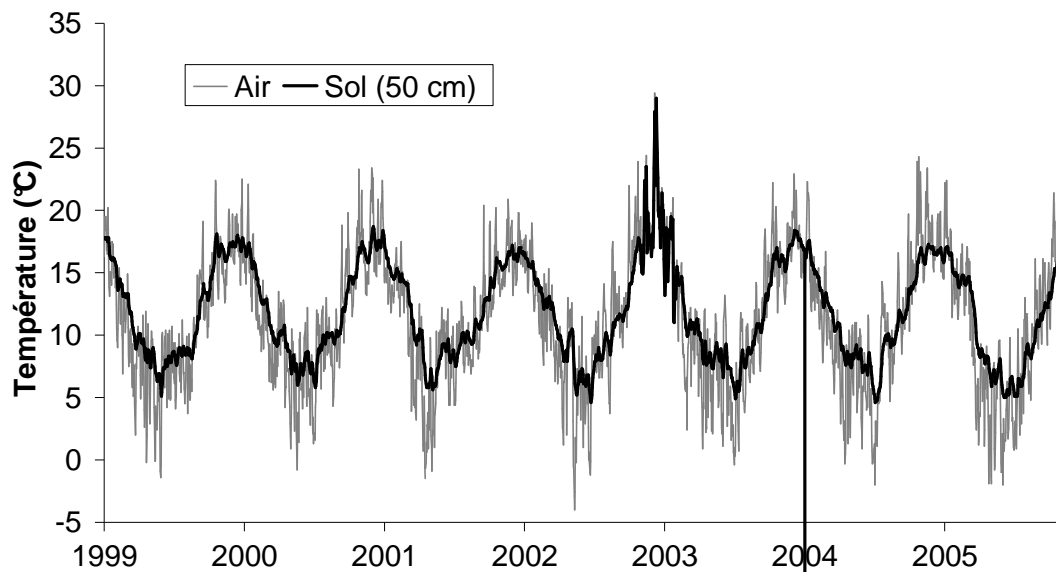


Figure II.12 : Séries temporelles des températures de l'air et du sol (à 50cm) obtenues à la station météorologique.

2.3. Méthodologie générale

Dans cette partie nous détaillons succinctement la démarche générale suivie dans la thèse ainsi que les méthodes et outils employés pour analyser les relations entre COD et hydro-climat à partir des séries temporelles décrites plus haut.

La forte variabilité des concentrations en COD au cours d'eau résulte d'une superposition de variations événementielles, saisonnières et pluriannuelles. La stratégie adoptée pour répondre aux objectifs de cette thèse (comprendre la dynamique des transferts de COD du sol vers les eaux et le rôle de l'hydro-climat sur cette dynamique) repose sur l'analyse comparée des variations de teneur en COD et des variations de paramètres décrivant l'hydro-climat (précipitation, débit, hauteur de nappe, climat, température de l'air et du sol).

Dans le premier chapitre nous utilisons les données de la campagne février-avril 2006 pour caractériser à l'aide d'un modèle de mélange les principales sources de COD dans le bassin versant de Kervidy-Naizin, ainsi que leurs contributions relatives au cours de crues hivernales. Une régression linéaire multiple est aussi utilisée afin de déterminer quels sont les facteurs qui contrôlent l'amplitude des pics de concentrations en COD observés lors d'une crue.

Dans le second chapitre nous abordons l'étude des variations intra-annuelles des concentrations et des flux de COD. Dans cette partie nous étudions l'influence des variables hydro-climatiques sur la saisonnalité marquée des concentrations en COD au cours d'eau. Pour cela nous avons effectué un découpage saisonnier des données. Nous avons ensuite comparé les jeux de données obtenus soit directement soit travers l'utilisation d'analyse statistique (ANOVA, régression multiple linéaire).

Finalement nous avons créé un modèle empirique permettant de quantifier les apports autochtones en période estivale.

Dans le troisième chapitre, nous tentons de détecter la présence éventuelle de tendances pluriannuelles dans la chronique des concentrations journalières à l'exutoire – période 1999-2006 -, et de les mettre en relation (ou non) avec des tendances pluriannuelles hydro-climatiques. Ce travail s'appuie sur des méthodes statistiques de traitement des séries temporelles, notamment le "Seasonal Kendall Test" (SKT), qui permet de détecter les tendances, et la "Sen's slope method" qui permet ensuite de quantifier ces tendances.

Enfin, une approche de modélisation à l'échelle du bassin versant est développée dans le dernier chapitre via l'utilisation du modèle hydrologique TopModel afin (i) de tester les hypothèses de fonctionnement issues de l'analyse temporelle des données et (ii) d'analyser la sensibilité des concentrations en COD du cours d'eau, aux variables explicatives proposées.

3. Conclusion

L'étude de la variabilité temporelle des concentrations en COD au cours d'eau et du rôle de l'hydroclimat sur cette variabilité réalisée dans cette thèse s'appuie le bassin-versant de Kervidy-Naizin intégré à l'ORE Agrhys, et sur le jeu de données exceptionnel que ce bassin versant fournit. Le dispositif en place sur ce bassin permet en effet de suivre en continu les cinq paramètres hydro-climatiques présentés dans la littérature comme les plus susceptibles de réguler la production et du transport de COD dans les bassins versants, et de les confronter à des séries temporelles haute-fréquences et long-termes de la teneur en COD à son exutoire. D'autre part, les nombreuses études hydrochimiques et hydrologiques menées sur ce bassin ont permis d'établir un schéma hydrologique global de son fonctionnement, fournissant ainsi un cadre idéal pour tester les hypothèses actuellement débattues quant à la genèse du COD dans les sols et à son transfert vers les rivières.

Chapitre III : Sources of dissolved organic carbon during stormflow in a headwater agricultural catchment

Chapitre III : Sources of dissolved organic carbon during stormflow in a headwater agricultural catchment¹

MOREL, B.¹, DURAND, P.¹, JAFFREZIC, A.¹, GRUAU, G.², & MOLENAT, J.¹

¹UMR Sol Agronomie Spatialisation INRA Agrocampus, 65 rue de Saint Briec, 35042 Rennes Cedex, France.

²CAREN, UMR 6118 Géosciences Rennes, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cedex, France

Abstract. Increasing dissolved organic carbon (DOC) concentrations have been reported during the last 15 years in streams from the UK, Northern Europe and North America. Identifying the sources of DOC and the controls of the delivery to the stream is important to understand the significance of these trends. This relies, in part, on the availability of observations of DOC dynamics during storm events, since much of the DOC export from soils to streams occurs during high flows. This study analyses DOC data for eight storm events during winter 2005-2006 in a small agricultural experimental catchment – the Kervidy-Naizin experimental catchment - located in Western France. A four end-member mixing approach was applied to the eight monitored storm events to identify DOC sources and quantify their respective contribution to DOC stream fluxes, using DOC, nitrate, sulphate, and chloride as tracers. The results show that DOC concentration in the stream at the outlet of this catchment increase markedly during storm events. However, the slope of the linear regression between DOC concentration and discharge was not constant for the eight events, and depended on pre-event hydrological conditions. Between 64 and 86% of the DOC that enter the stream during storms originated from the upper layers of the riparian wetland soils. The variation of the delivery of DOC seems to be controlled by hydrological processes only, the wetland soils acting as a non-limiting store.

1. Introduction

DOC is a concern in some rivers because it complicates and makes more expensive water treatment and it can be a vector for micropollutants such as heavy metals or pesticides (Reuter and Perdue, 1977 ; Campbell et al. 1992, Miskimmin et al. 1992, Driscoll et al. 1995). An increasing trend in some rivers in Western Europe and North America has been reported (e.g. Monteith and Evans, 2000; Freeman et al., 2001b; Worrall et al., 2003; Evans et al., 2005; Jardé et al., 2007). Different causes have been considered to explain this trend. For example, Worrall et al. (2004) pointed out that

¹ Ce chapitre est présenté sous la forme d'un article et soumis à *Hydrological Processes*

the drainage of peatlands to increase pasture areas in the post war period resulted in a drawdown of the water table which might have stimulated the aerobic production of DOC in these organic-rich systems, thereby increasing the DOC concentration of rivers. In the same direction, Tipping et al., (1999) and Freeman et al. (2002), invoked the increase of microbial activity associated with greater soil aeration that increases decomposition under dryer and/or warmer conditions. Alternatively, some studies highlighted the role of changes in land-use and agricultural practices, notably the role of increased manure spreading on catchment soils (e.g. Jardé et al., 2007). Finally, other studies attributed this trend to a change in water-flow pathways (e.g. Pastor et al., 2003).

Understanding of DOC streamwater dynamics during storm events is essential to understand longer term changes and predict future trends for at least three reasons: (i) much of the DOC export from soils to streams and rivers occurs during storm flow (e.g. Grieve, 1984; Boyer et al., 1996; 1997; Hinton et al., 1997); (ii) the quick variations of DOC during storm events give insight into the delivery mechanisms of DOC from soils to streams; (iii) to determine water-flow pathways and DOC sources at the event scale is essential to build up process-based models, that could be used to test the different hypotheses on the causes of the long-term DOC trends in streams.

Several studies have reported that in-stream DOC concentrations generally show a positive correlation with stream discharge during storm events (e.g. Boyer et al, 1996, Royer et al, 2005). Some authors also noticed that the increase in DOC concentration in the stream during a storm event went together with a decline of the DOC concentration in wetland soils along the stream, which suggests that wetland soil DOC is flushed into the stream (see Boyer et al. 1996; 1997). Consistently with this interpretation, other authors showed that one of the most important factor controlling the amount of DOC in stream is the extent of wetland areas (Eckhardt et Moore, 1990; Curtis P.J., 1998) and the size of the carbon pool within these areas (Aitkenhead et al, 1999).

Thus, most published studies suggest that DOC in headwater catchment streams depends on the production of DOC in superficial soil layers and its leaching by horizontal water flow in saturated riparian areas of variable extension. However, these studies took place in alpine and forested headwater catchments (Boyer et al., 1996; 1997; Royer et al., 2005). Very few authors have paid attention to the dynamics of DOC in agricultural headwater catchments, although they are more representative of the systems in which the increase of stream DOC concentration is currently observed (Jardé et al. 2007). It is important to determine if agriculture, through organic input or through landscape structure alterations, affects the delivery of DOC to the streams. The study presented here investigates in details the stormflow DOC dynamics in an agricultural headwater catchment located in Western France, the Kervidy-Naizin catchment. One objective is to test if the flushing mechanism evidenced in headwater alpine catchment also applies to lowland, agricultural headwater catchment. Another objective is to quantify description of the contribution of wetland DOC during peakflows in this type of catchment, and its variations depending of the hydrological conditions. A mixing analysis has been used to identify and quantified solute sources in stream. This study is part of a wider programme aimed at modelling DOC export in headwater temperate catchment to investigate the causes of DOC increase in streams and rivers and explore the future trends.

2. Materials and methods

2.1. Site description

The Kervidy-Naizin headwater catchment (5 Km²) is located about 100 km southwest of Rennes in Central Brittany, France (figure III.1).

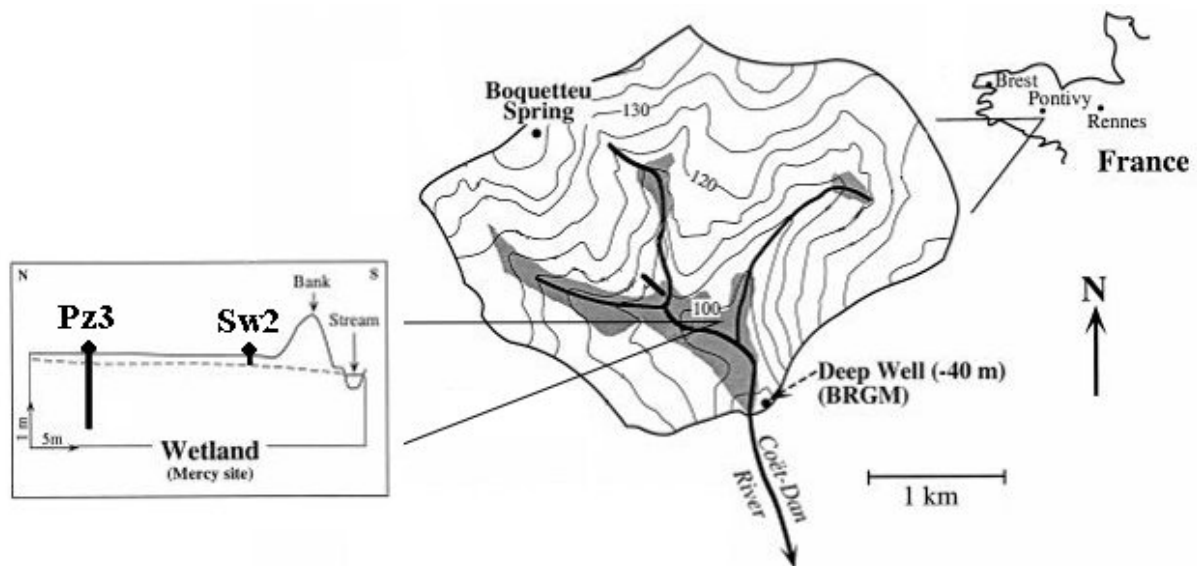


Figure III.1 : Location map of the Kervidy catchment (Brittany, France) showing the different sampling sites. The measured groundwater levels (dashed lines in the two insert figures) are indicated for a wet period (February). Grey areas located on both sides of stream channel network indicate the maximum extension of wetland zones.

This site was selected because it is included in a long-term monitoring programme of water dynamics (discharge and groundwater table) and water quality as part of the ORE (Environmental Research Observatories) French network, jointly set up and managed by CNRS, INRA and CEMAGREF (Durand and Juan Torres, 1996; Molenat, 1999; Molenat et al., 1999a,b; 2000; 2002; 2007; Dia et al., 2000; Olivier-Lauquet et al., 2001); in particular, the detailed study of nitrate transfer on this site has led to a relatively good knowledge of water pathways during storm events (Merot et al., 1995, Durand and Juan Torres, 1996).

The catchment elevation ranges from 93 m to 135 m a.s.l.; the steepest slope does not exceed 10%. The soils are silty loamy and slightly acidic, with poorly drained, wetland soils accounting for ca. 15% of the catchment area. The mean annual temperature and mean annual rainfall calculated over a record period of 22 years are 11°C and 713 mm, respectively. Rainfall events are seldom more than 20 mm per day: 80 % of rainfall events correspond to less than 4 mm. The mean annual discharge calculated over the same period is 305 mm. Most of the storm events occur between October and March. Due to the small volume of water stored in the schist bedrock, the stream usually dries out from the end of August to the beginning of November. 90% of the catchment area is

dedicated to intensive agriculture, mainly pasture, maize and cereals for dairy production and pig breeding. The intensive agriculture carried out on the Kervidy-Naizin catchment has caused heavy nitrate pollution with a mean nitrate concentration in the stream of roughly 70 mg.l⁻¹ NO³⁻ (Molenat, 1999; Molenat et al., 2000a, b).

This catchment can be divided into two domains depending on water table fluctuation: (i) an hillslope domain, in which the water table always remains a few meters below the soil surface; (ii) a bottomland or wetland domain in which the water table usually reaches the soil surface during the wet season, namely winter and spring (e.g. Molenat, 1999). The area of this wetland domain, which is mostly located close to the watercourse (see figure III.1) is highly variable, ranging from 5 to 20% of the catchment area depending on the hydroclimatic conditions (Gascuel-Oudoux et al., 1998).

The soil carbon content of soil samples collected at various depths along a transect from bottom wetland area up to cultivated slopes (table 1) exhibits two important gradients: (i) a quickly decrease of soil carbon content with depth and (ii) a drop of soil carbon content with distance to the stream network.

Site	Wetland area									Cultivated bottom hillslope						Cultivated hillslope			
Distance to stream (m)	10						20		30		100			200			400		
Depth (cm)	0-20	20-40	40-60	60-80	80-100	100-110	0-20	30-50	0-20	30-50	0-40	50-70	70-85	0-40	50-70	80-100	0-40	55-75	80-100
C.Org (%)	4.4	0.4	0.4	0.3	0.4	0.2	2.6	1.0	1.5	0.4	1.1	0.1	0.1	1.3	0.1	0.1	0.9	0.2	0.2

Table III.1: Carbon content of soil samples collected at various depths along a transect from bottom wetland area up to the cultivated slope.

2.2. Sampling

Eight storm events have been sampled between February 15 and April 2, 2006. Streamwater samples were collected using two automatic samplers (Sigma 900 Max) located at the outlet of the catchment, two meters upstream from the gauging station equipped with a stage recorder. Sampling frequency during storm events varied from one sample every 30 min to one sample every hour, depending on the hydrograph variations. Base-flow water between each storm event has also been collected, on a daily basis.

Previous works evidenced contribution of four types of water to stormflow in the Kervidy-Naizin catchment, namely (i) wetland soil water, (ii) shallow (between 1 and 3 m) groundwater, (iii) deep (below 5 m) groundwater and (iv) rainwater (Merot et al., 1995; Durand and Juan Torres, 1996). Shallow groundwater and wetland soil water were sampled daily in piezometer Pz3 (sampling depth between 1 and 3 m) and soil solution collector Sw2 (sampling depth between 15 and 20 cm), respectively. The collector device used to collect wetland soil water is described in Bourrié et al. (1999). The chemistry of the deep groundwater (>50 m) was derived from borehole data (Pauwels 1998; see also Dia et al., 2000). Water table depth is continuously monitored on the Kervidy-Naizin catchment using pressure captors in piezometers set along a transect. Rainfall data are logged by an

automatic weather station located in the upper N-E part of the catchment. Air and soil temperatures were also measured at various depths. Rainwater was sampled by mean of a rain gauge located at the outlet of the catchment.

2.3. Chemical analysis

All samples were filtered on field through a 0.22 μm filter (Millipore Millex-GV). DOC was measured on a Shimadzu total carbon analyser TOC 5050 A. Accuracy on DOC measurements is $\pm 5\%$, based on repeated measurements of standard solutions (K-phtalate). Major anions (Cl^- , NO_3^- and SO_4^{2-}) were measured by ion chromatography (Dionex, model X120), with an accuracy of $\pm 2.5\%$.

2.4. The Endmember mixing approach and its application to DOC dynamics

The use of chemical or isotopic hydrograph separation to evaluate the relative contribution of water from different origin to stream discharge is a well-known, widely used method in catchment hydrological studies (e.g. Christophersen et al., 1990; Durand and Juan Torres, 1996; Hinton et al., 1998; Katsuyama et al., 2001; Inamdar et al., 2005). This approach is based on a simple conservative mixing model described by equation 1,

$$C_{Tj} = \sum_{i=1}^n \alpha_i C_{ij} \quad (\text{eq. 1})$$

in which the streamwater is regarded as a mixture of water components coming from different end-members or water reservoirs having contrasted and stable chemical compositions. More specifically, C_{ij} refers to the concentration of element j in end-member i , α_i is the proportion of end-member i in the streamflow, and C_{Tj} stands for concentration of element j in the stream, i.e., in the mixture of n sources. The contribution of each end-member varies with the hydrological conditions, and is calculated for each time step using the mass balance equation (eq. 1), assuming that the concentration of the n end-members is known for $n-1$ independent tracers. Once the contribution of each end-member to storm flow has been calculated and integrated for the duration of the storm, chemical fluxes (DOC fluxes here) coming from each end-member or source can be calculated by multiplying water fluxes by the end-member chemical concentration.

The applicability of this approach depends on strong assumptions including spatial homogeneity and temporal chemical stability of the end-members thought to contribute to storm flow and conservative behaviour of chemical species during mixing (Durand and Juan Torres, 1996). In the present study, the validity of hydrograph separation was checked using the method presented by Durand and Juan Torres (1996). In this method, the water contributions calculated by mean of the tracers used for the decomposition are used to simulate the in-stream concentrations of another tracer not used for the decomposition, the results being then compared to the observed concentrations of this independent tracer.

Previous studies of water pathways in the Kervidy-Naizin catchment have established that during baseflow the streamwater results from the mixing of shallow and deep groundwater (Durand and Juan Torres, 1996, Molenat et al., 1992), while four end-members contribute during storm events, namely: (i) rain water, (ii) shallow groundwater (Pz3), (iii) deep groundwater and (iv) wetland soil water (Merot et al., 1995, Durand and Juan Torres, 1996).

As four end-members contribute to stormflow in the Kervidy-Naizin catchment, three chemical tracers are required to performed mixing analyses in this catchment. Given the goals of this study, DOC was chosen as the first tracer. The choice of the two other tracers was motivated by two conditions:

- They must be as independent as possible from DOC,
- They must help to distinguish end-members that are not clearly defined by the DOC.

For the eight events we used SO_4^{2-} and NO_3^- as the two other tracers. Statistical analyses show that the three tracers are poorly correlated during all events.

The sulphate present in surface water can result from the oxidation of sulphides (deep process) and from the mineralisation of soil organic matter (surface process). Some agricultural practices as the application of sulphated fertilisers can also be regarded as a potential sources. DOC comes from the leaching of fresh litter and/or of humified organic matter (Kalbiz et al., 2000). Such materials are produced by the degradation of plants and animal biomass. NO_3^- concentrations in this catchment are very variable in time and space (from 0 mg.L^{-1} in the rainwater and the deep groundwater to more than 20 mg.L^{-1} in the shallow groundwater), due to fertilizer applications and biogeochemical processes (Durand and Juan Torres 1996; Molenat et al., 1999; 2002; Dia et al., 2000)), and is therefore of great interest to identify the different contributions.

To determine the evolution of the end-member chemistry, the shallow groundwater (Pz3) and the wetland soil groundwater (Sw2) end-members were regularly monitored during the study period. The two other endmembers were considered as stable over the study period.

2.5. Statistical analysis

Correlation matrices were used to evidence potential dependence (i) between tracer dynamics and (ii) between hydrological factors used in a stepwise multivariate regression analysis. The stepwise regression approach was used to analyse DOC vs. stream discharge relationship for each storm event. The U test of Mann-Whitney was used to analyse possible differences in the parameters of these relationships. For each storm event, seven descriptive variables were finally extracted to analyse DOC dynamics:

- the discharge value at the onset of the storm event,
- the peak discharge,
- the pre-storm stream DOC concentration,
- the soil temperature at 10 cm depth below the surface (named Tground, hereafter),

- the variation of the water table in the valley-bottom (named ΔH_{water} , hereafter),
- the total amount of rainfall during the storm event,
- the antecedent precipitation index IPA defined as the sum of daily rainfall of the previous days divided by the number of days to the storm considered.

For each regression equations, independent variables were chosen if their contributions to a model were significant. Criteria of selection were based on the optimisation of the R^2 . Independent variables were selected if they were significant at $p < 0.05$. The normality of the variables was tested with the Kolmogorov-Smirnov test.

Briefly, the variables "IPA" and "pre-storm stream DOC concentration" were introduced to analyse the impact of pre-storm hydroclimatic conditions on the flushing of DOC. We chose to add the variable "Tground" to examine the possible control of soil temperature on stream DOC loading since the decomposition of soil organic matter and subsequent production of DOC are temperature-dependent mechanisms. The other parameters were chosen to analyse how hydrological characteristics of a storm event could be indicators of the peak of DOC concentration. All the statistics were computed using SigmaStat[®] 3.0.

3. Results

3.1. Hydrology

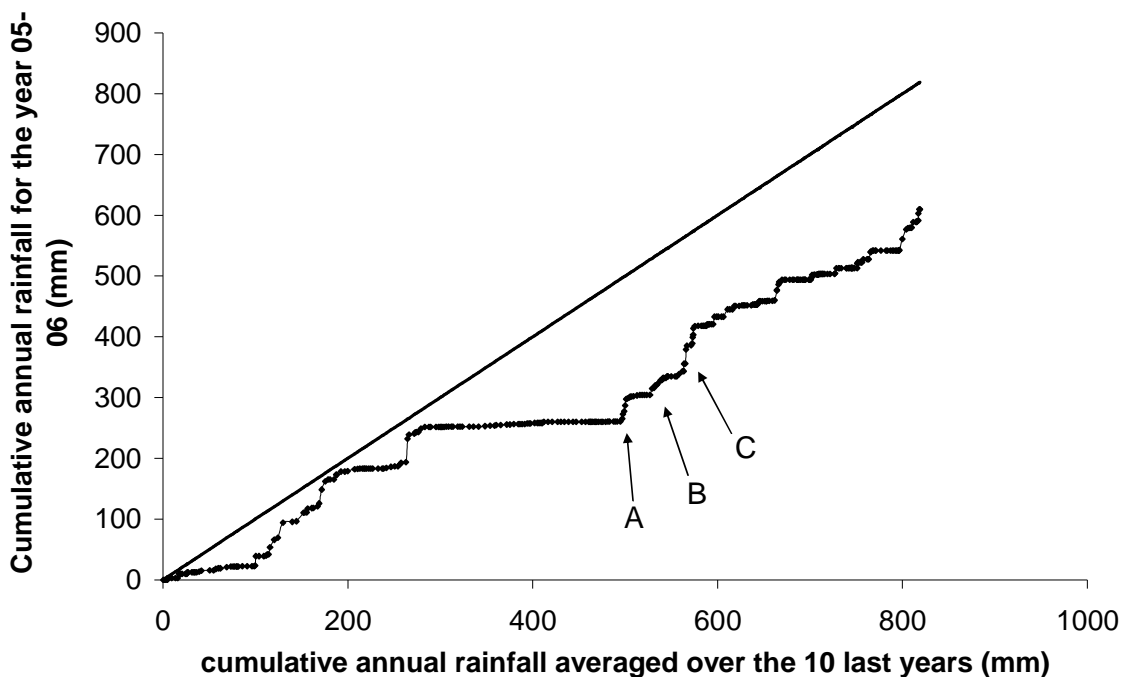


Figure III.2 : Cumulative rainfall amount for hydrological year 2005-06 as compared to cumulative annual rainfall amount averaged over the past 10 last years. The letters refer to the three series of storm events.

The first four months of hydrological year 2005-2006 (i.e. from September to December 2005) were characterised by low rainfall, with a total amount of 193 mm, versus 263 mm on average for the same period over the past last 10 years (figure III.2). Therefore the hydrological state of the catchment at the beginning of the study period (i.e. February 2006) was closer to autumnal conditions than to what is normally observed in the middle of winter. The Kervidy-Naizin catchment reacts quickly to rainfall, with most storm water being discharged within a day after the rainfall event (figure III.3).

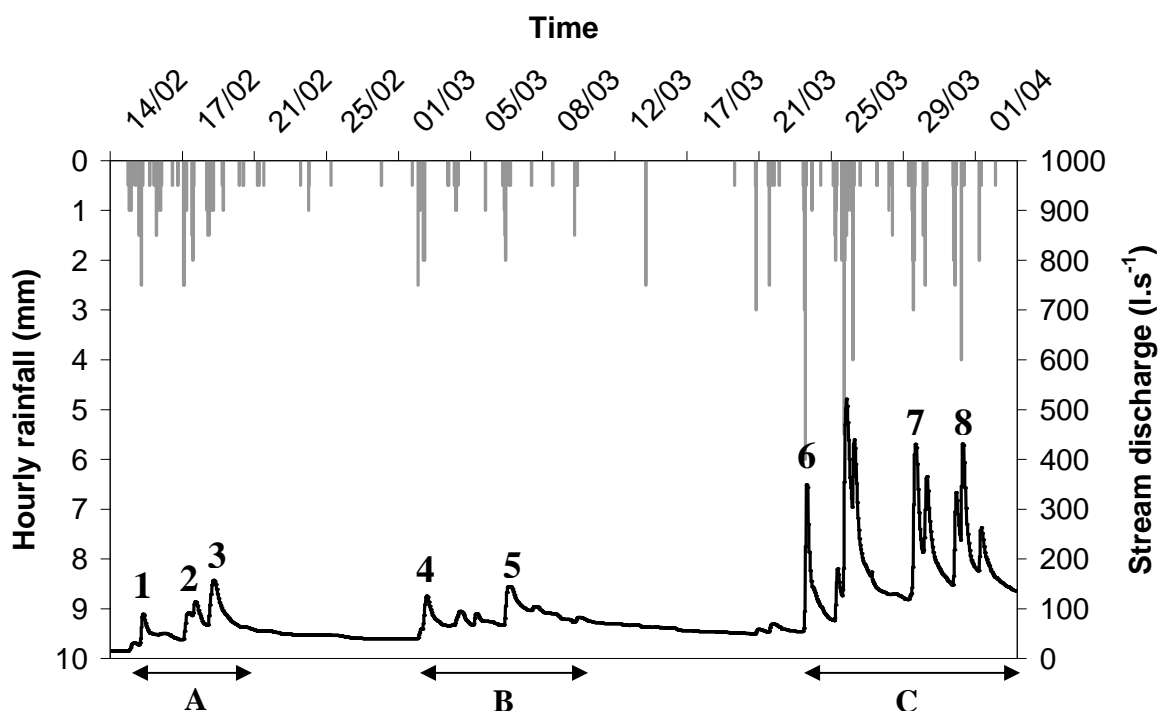


Figure III.3 : Rainfall (bars) and stream discharge (line) during the study period and extension of the three series of storm events (A, B and C).

The eight studied storm events, numbered from one to eight, can be split into three groups, each corresponding to a period with specific hydrological conditions, called respectively A, B and C. The first period (A), comprising three successive storms (N° 1 to 3), took place between February 15 and 20. It occurred after a long (ca. seven months) dry spell. During this period, flood events were characterized by moderate peak discharge values ($\leq 158 \text{ l.s}^{-1}$). The second period (B), comprising two main storms (N° 4 and 5), occurred ten days after period A. Peak discharge values were also moderate during this second period, of the same order of magnitude than those recorded during period A ($\leq 145 \text{ l.s}^{-1}$). The third period (C) occurred 4 weeks later, and comprised four successive storms of which only three were sampled (N° 6 to 8). Peak discharge values were much higher during this third period, reaching $450\text{-}500 \text{ l.s}^{-1}$, which is however not extreme, the highest peak discharge values recorded at the outlet of the Kervidy-Naizin catchment having been around 1000 l.s^{-1} in winter 2001.

Figure III.4 shows the water table fluctuations during the study period at two different locations: (i) in the wetland close to the Sw2 sampling where the water table stands at, or very close to the soil surface during the entire study period; (ii) 100m uphill in the well-drained part of the catchment, where the water table remains well below the soil surface and exhibits rapid fluctuations in response to rainfall. The maximum water table rise in the wetland and in the hillslope was recorded for the third flood period C (figure III.4). The water table variations are synchronous with discharge variations and rainfall events in the upslope domain, whereas in the wetland area the decrease of the water table is delayed.

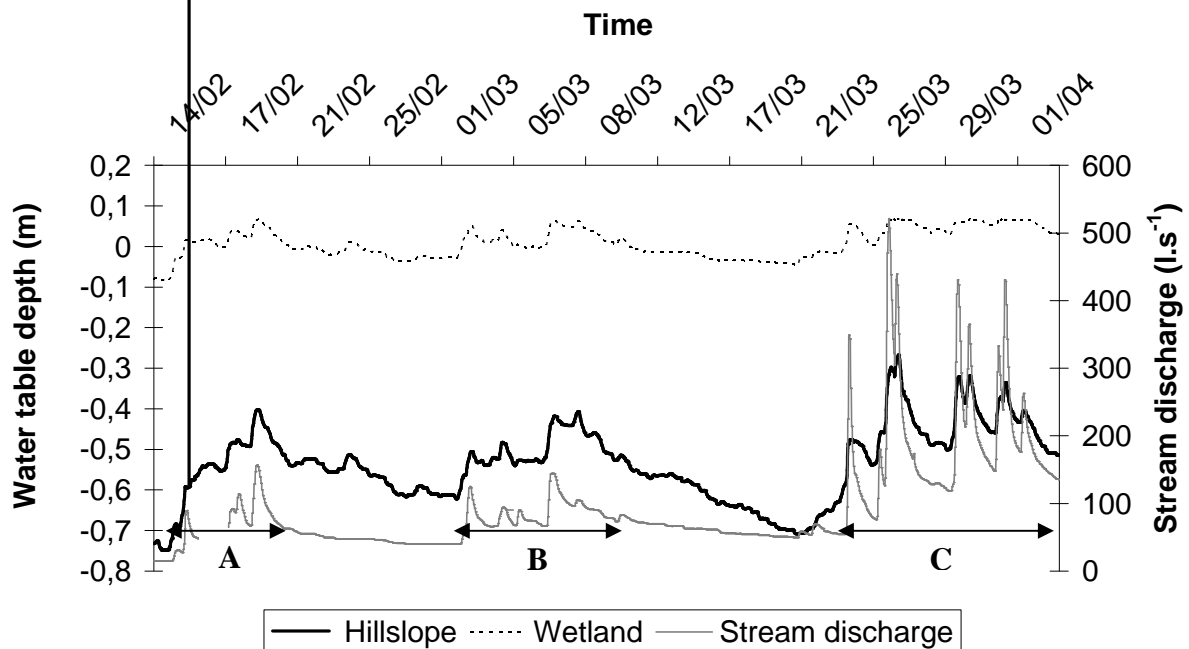


Figure III.4 : Comparison between the dynamics of stream discharge and the dynamics of the water table depth in the wetland and hillslope domains.

3.2. Streamwater composition

DOC concentrations in the stream varied from 5 to 21 mg l⁻¹ during the study period (figure III.5a). Maximum DOC concentrations were reached during storm events, while minimum concentrations occurred during inter-storm periods. DOC-water discharge relationships were similar in shape during the eight studied storm events, with DOC concentrations increasing rapidly with increasing water discharge, then reaching a maximum at the discharge peak value. However, no relationship was found between maximum DOC concentration during storms and storm maximum discharge values: storm events of low discharge peak value like N°1 (peak discharge = 100 l.s⁻¹; DOC = 18 mg l⁻¹) exhibits maximum DOC concentrations as high as those reached by storm events of much larger peak discharge value like N°8 (peak discharge = 410 l.s⁻¹; DOC = 18 mg l⁻¹). There is a marked difference between the daily, regular (5 p.m.) monitoring of the stream DOC concentrations (maximum DOC concentration ≤ 15 mg.l⁻¹) and the 30 min to hourly monitoring performed during the storm events (maximum DOC concentrations up to 21 mg.l⁻¹). The rapid response of the catchment to

rainfalls implies that a high frequency monitoring is necessary to catch the dynamics of DOC during storm events.

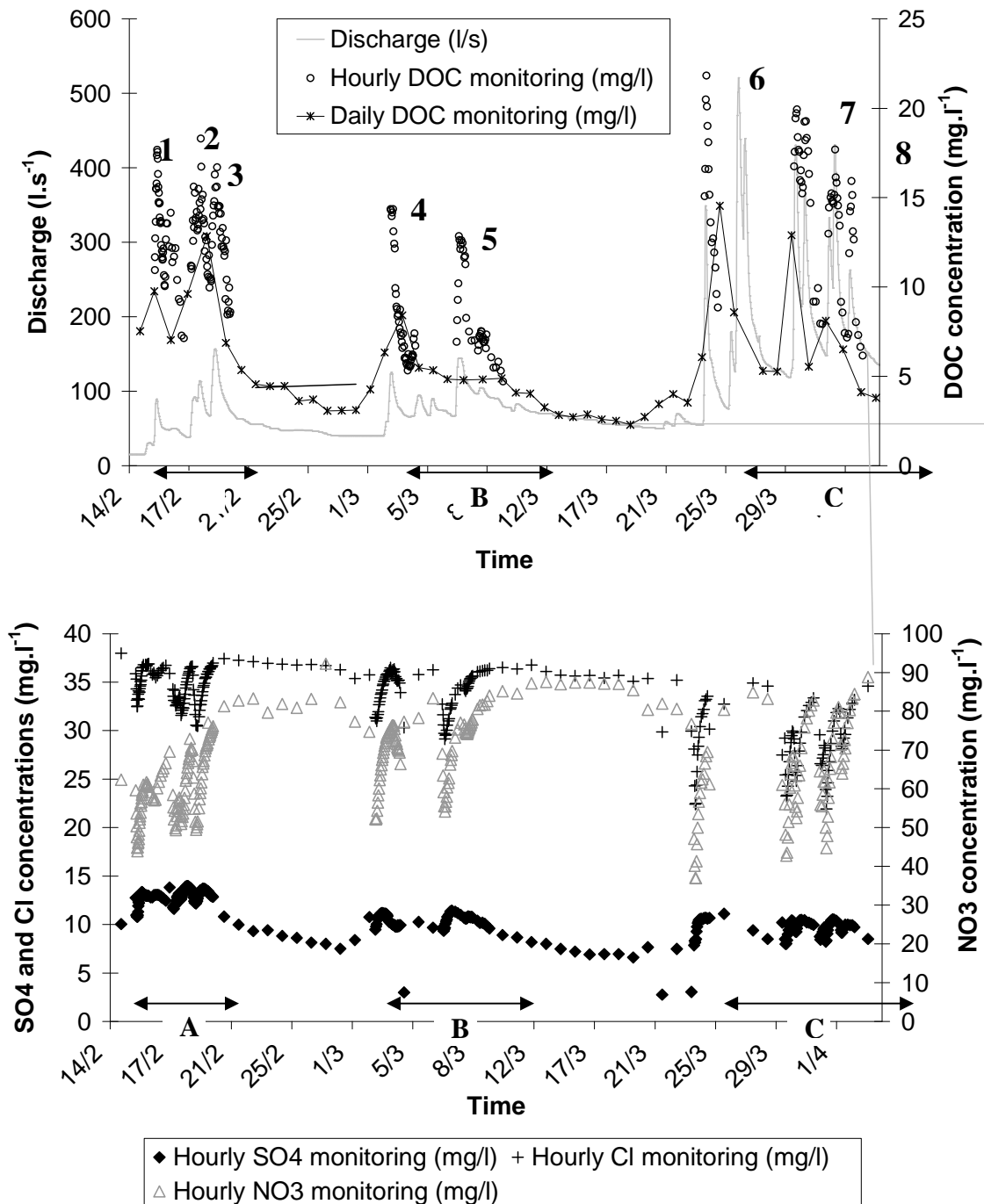


Figure III.5 : Temporal variations of discharge rate, DOC concentrations (a) and sulphate, chloride and nitrate concentrations (b) in the stream at the outlet of the Kervidy catchment.

The DOC vs. discharge relationships also showed a slight anticlockwise hysteresis, with higher DOC concentrations on the descending limb of the hydrograph as compared to the ascending limb (figure III.6). This indicates that water entering the stream during the early part of the storm events had lower DOC concentrations than water entering the stream after the peak discharge.

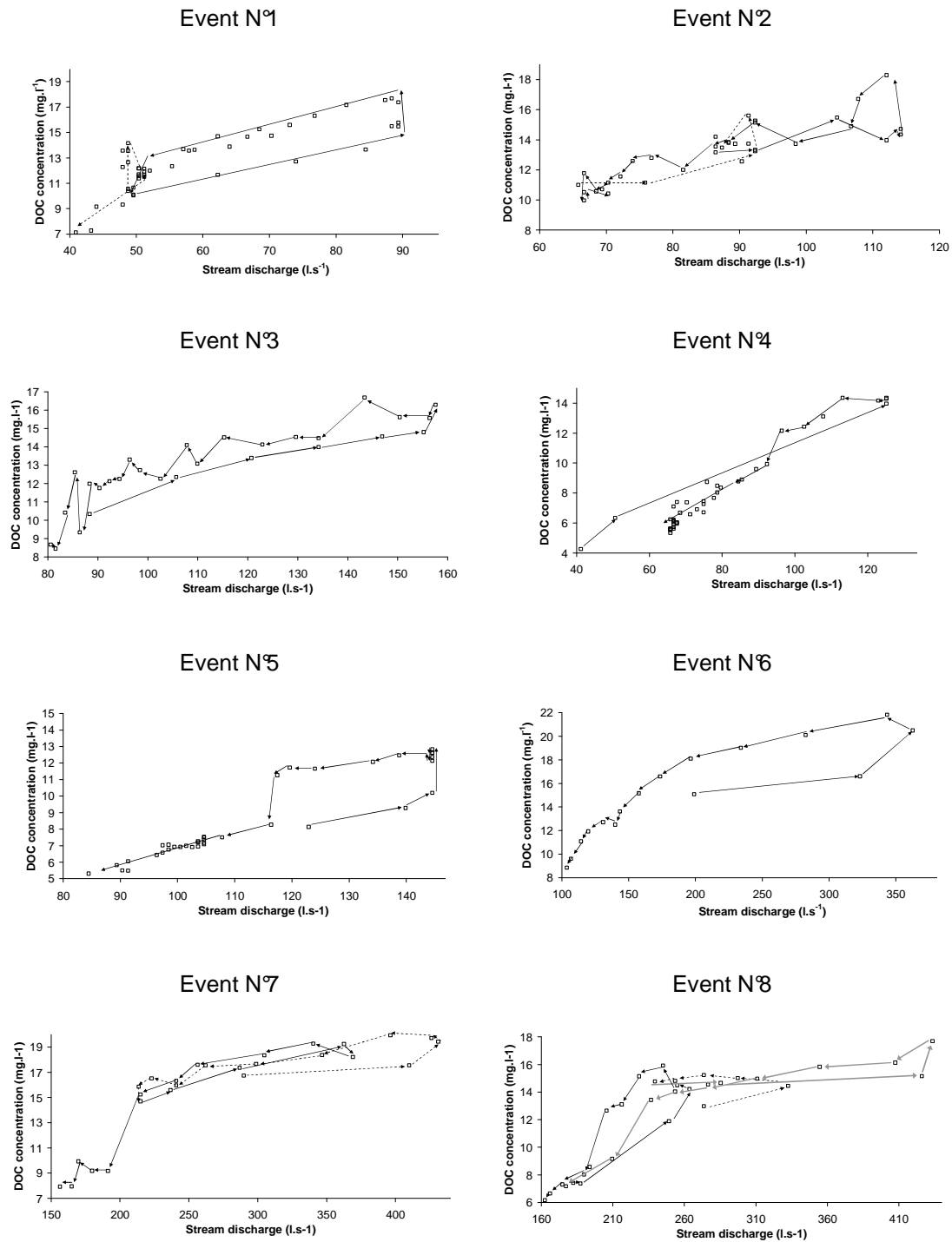


Figure III.6: Discharge vs. DOC relationships for each event showing hysteresis patterns (arrows indicate chronology).

For the eight monitored storm events, a linear regression was fitted between the in-stream DOC concentrations and the stream discharge values (figure III.7). The mean slope of the discharge vs DOC concentrations relationships is not constant, with events N6 to 8 showing values clearly lower than events N1 to 5. Values of R^2 ranged from 0.62 to 0.96.

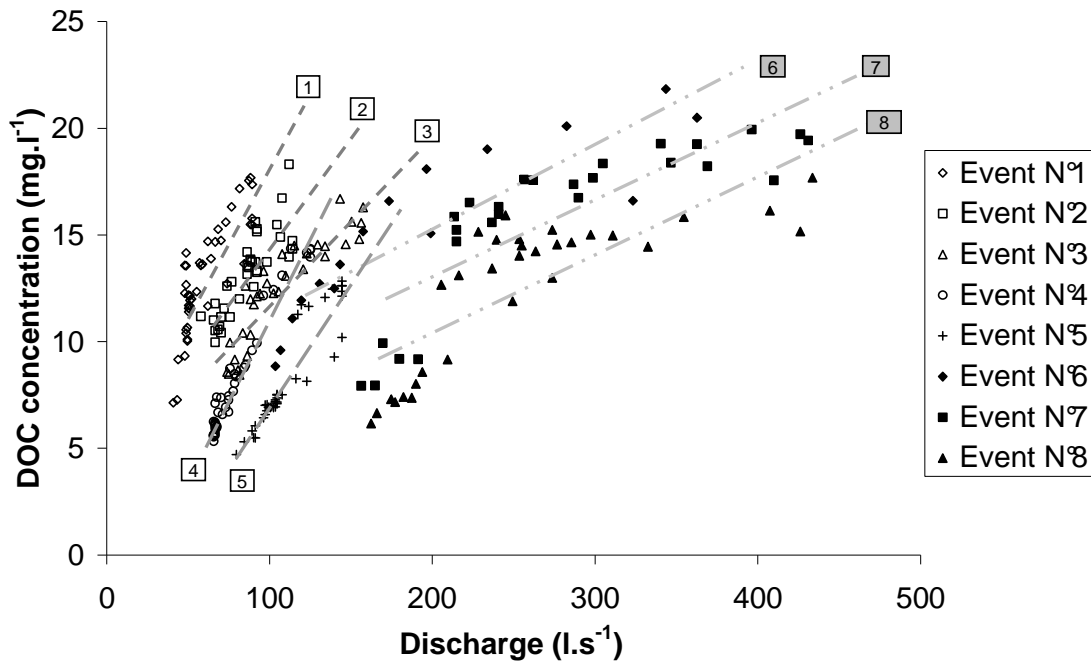


Figure III.7: Stream discharge vs DOC concentration for the eight investigated storm events.

Chemiographs (figure III.5b) representing the temporal variations of in-stream Cl^- , NO_3^- and SO_4^{2-} shows that all these solutes are inversely correlated with discharge. During each storm event, concentrations identical to pre-storm values are recovered after the rainfall ceased. Table 2 sums up the mean, maximum and minimum Cl^- , NO_3^- and SO_4^{2-} concentrations recorded in the Kervidy-Naizin stream during this work.

	Concentrations (mg.l^{-1})			
	DOC	NO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-
Mean	12 (3.7)	63.4 (10.2)	11.4 (1.6)	32.8 (3.5)
Maximum	20.5	84.5	14	37
Minimum	5.3	37	7.9	21.9

Table III.2: Mean, maximum and minimum in-stream concentrations for DOC, NO_3^- , SO_4^{2-} and Cl during the study period; values in parentheses are standard deviations.

3.3. End-member composition

Solute concentrations remained low in rainwater. DOC concentrations were much higher in wetland soil water (from 15 to 26 mg.l^{-1}) than in shallow groundwater (from 5 to 12 mg.l^{-1}) (figure III.8). In both cases, however, DOC concentrations remained fairly constant during a given storm period, but for period A where DOC concentrations increased from 14 to 20 mg.l^{-1} . The inter-period values of DOC concentrations increased significantly only between storm period B and C. Concentrations of Cl^- , NO_3^-

and SO_4^{2-} decreased during the sampling period in wetland soil water (respectively from 33 to 19 mg.l^{-1} , from 15 to 0.1 mg.l^{-1} and from 18 to 8 mg.l^{-1}), but not in the shallow groundwater.

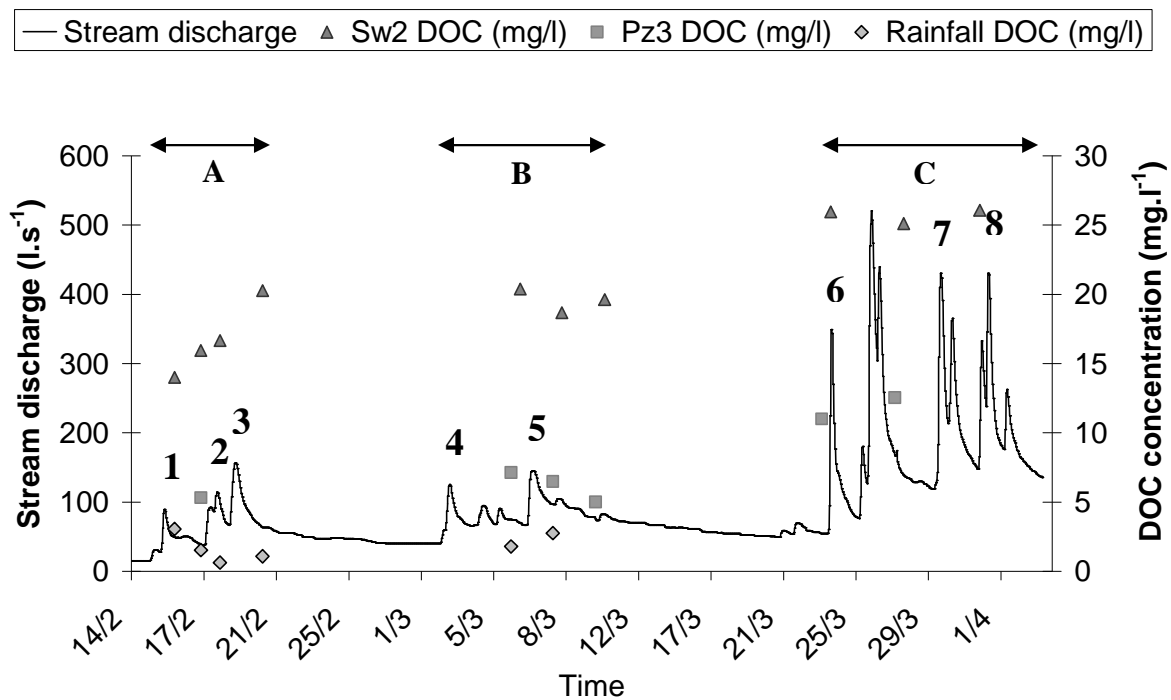


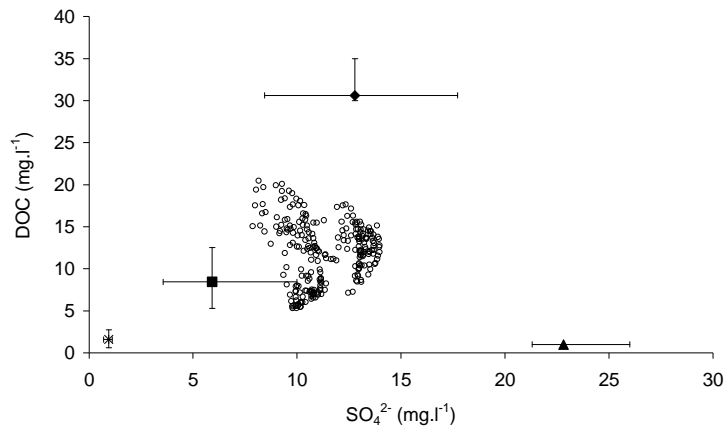
Figure III.8: Temporal variations of DOC concentrations in wetland soil water (Sw2), shallow groundwater (Pz3) and rainfall.

3.4. Hydrograph separation results

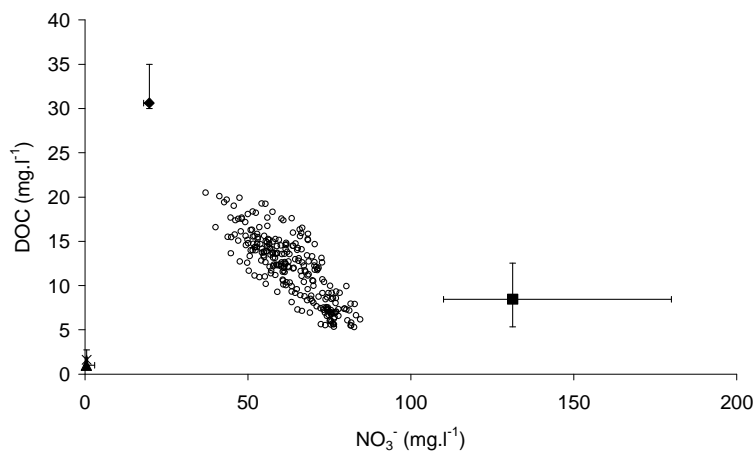
The mixing diagrams (figure III.9) show that for each storm event the stream chemistry lies within the area defined by the four contributing end-members. Figure III.10 show the results of the test of the simulation using Cl^- as a independent tracer, showing the overall consistency of the hydrograph separation, also shown in the standard errors between observed and simulated in-stream Cl^- concentrations (table 3).

Event	1	2	3	4	5	6	7	8
Std	1.09	1.12	0.38	0.58	0.51	1.03	1.25	0.69

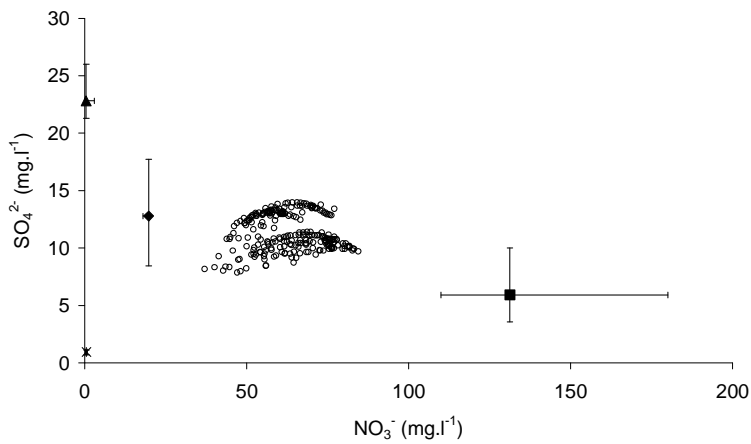
Table III.3: Standard errors between observed and simulated in-stream Cl^- concentrations for the eight events.



(a)



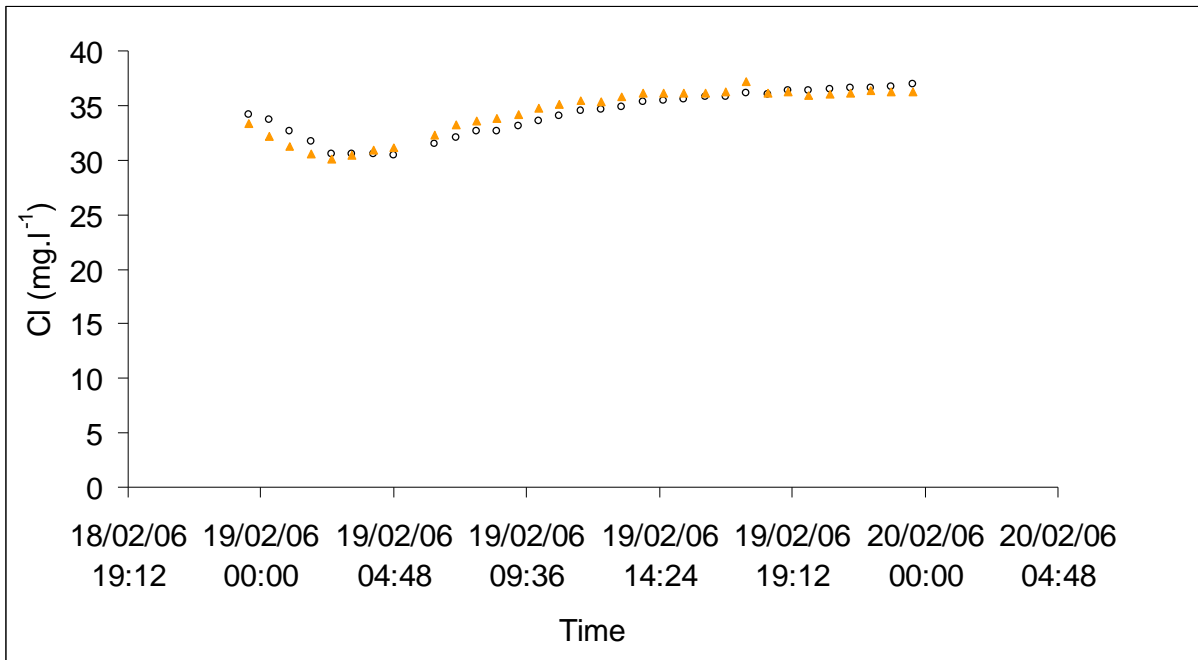
(b)



(c)

Figure III.9: Endmember mixing diagrams regrouping all events with (a) DOC vs sulphate, (b) DOC vs nitrate and (c) sulphate vs nitrate. Symbols \circ , \diamond , \blacksquare , \blacktriangle and x refers, respectively, to data measured in stream water, wetland water, hillslope water, groundwater and rainfall. Bars represent minimum and maximum values measured during the study period.

(a)



(b)

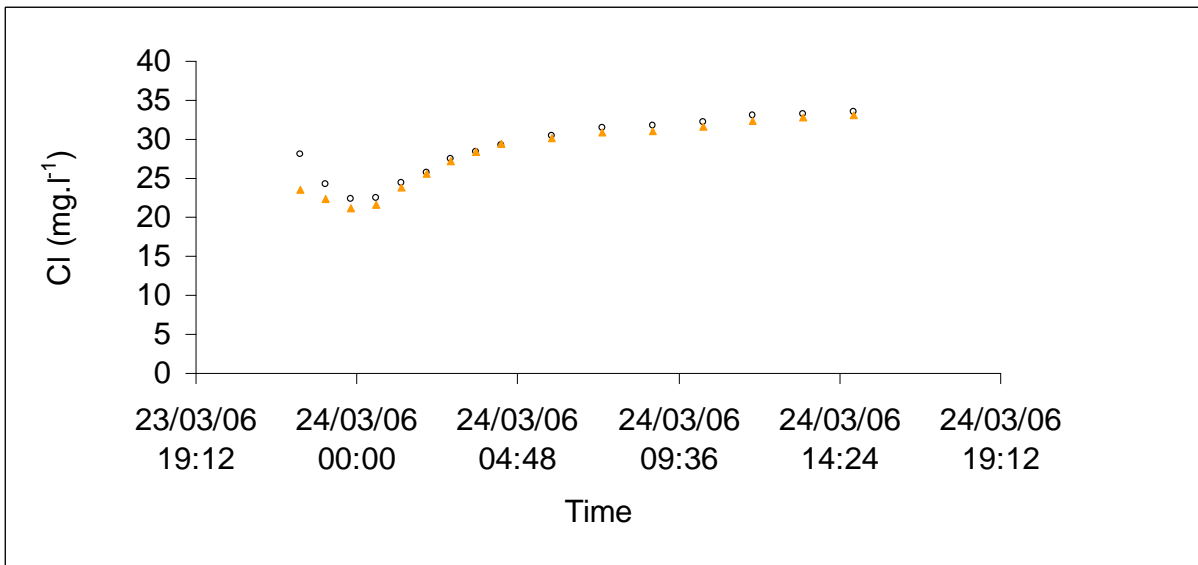


Figure III.10 : Comparison between simulated (▲) and measured (○) in-stream chloride concentrations for event 3 (a) and 6 (b).

The results of hydrograph separations are shown on figure III.11. The contributions of shallow and deep groundwater were fairly constant during each storm event. Rainfall amount increased on the rising limb of the hydrograph and reached a maximum just before the peak discharge. The major contribution during the peak discharge comes from the wetland area.

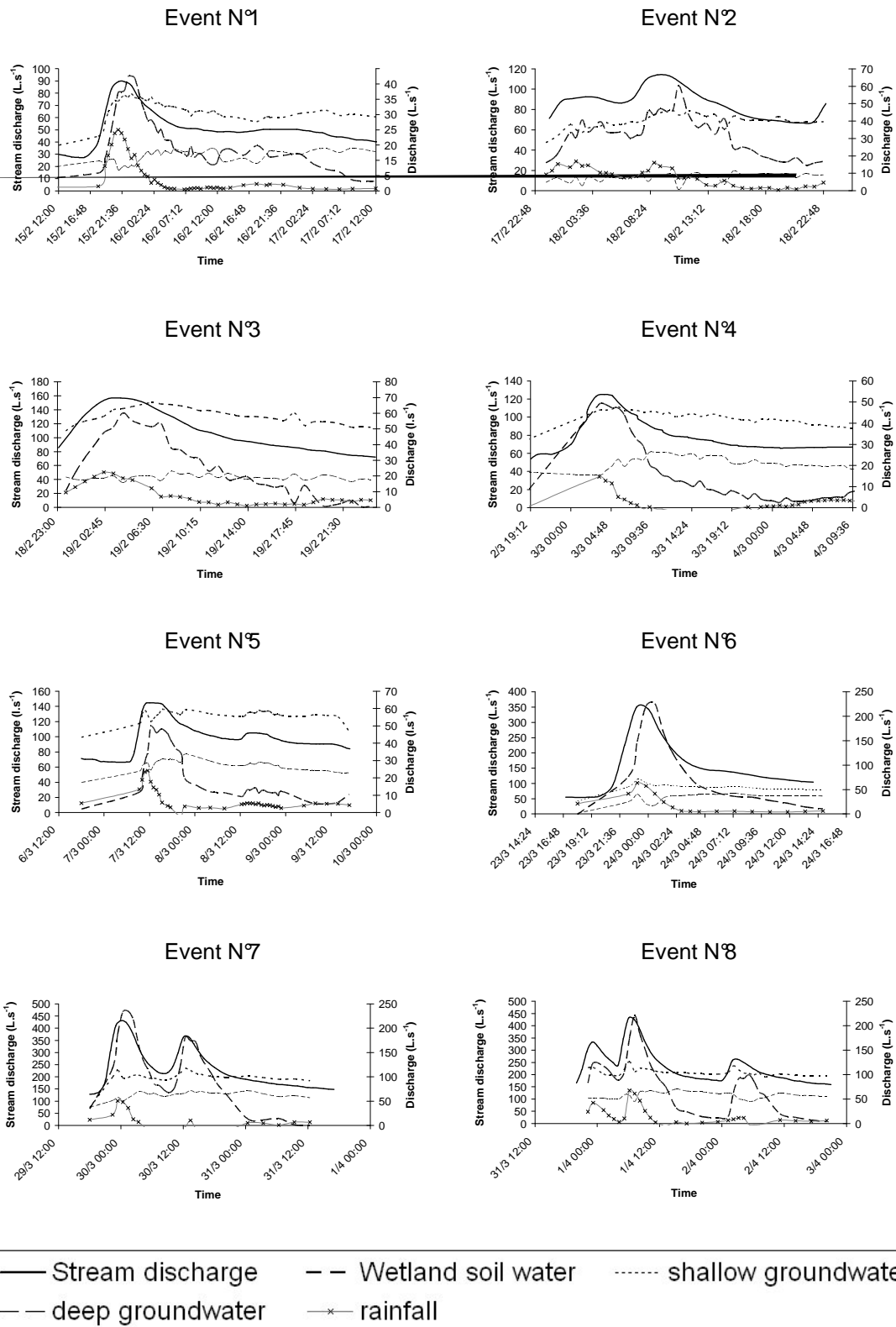


Figure III.11: End-member contributions for the eight events.

The size of the events seems to have an impact on the relative water contribution of the four end-members. The major difference between large storm events (N6 to N8) and smaller ones (N1 to N5) is the relatively greater proportion of wet land soil water at the expense of shallow groundwater (fig. 12a). This agrees with the study by Inamdar et al. (2006), which showed lower shallow

groundwater contribution during larger intense events at the expense of a higher contribution of overland flow and riparian water.

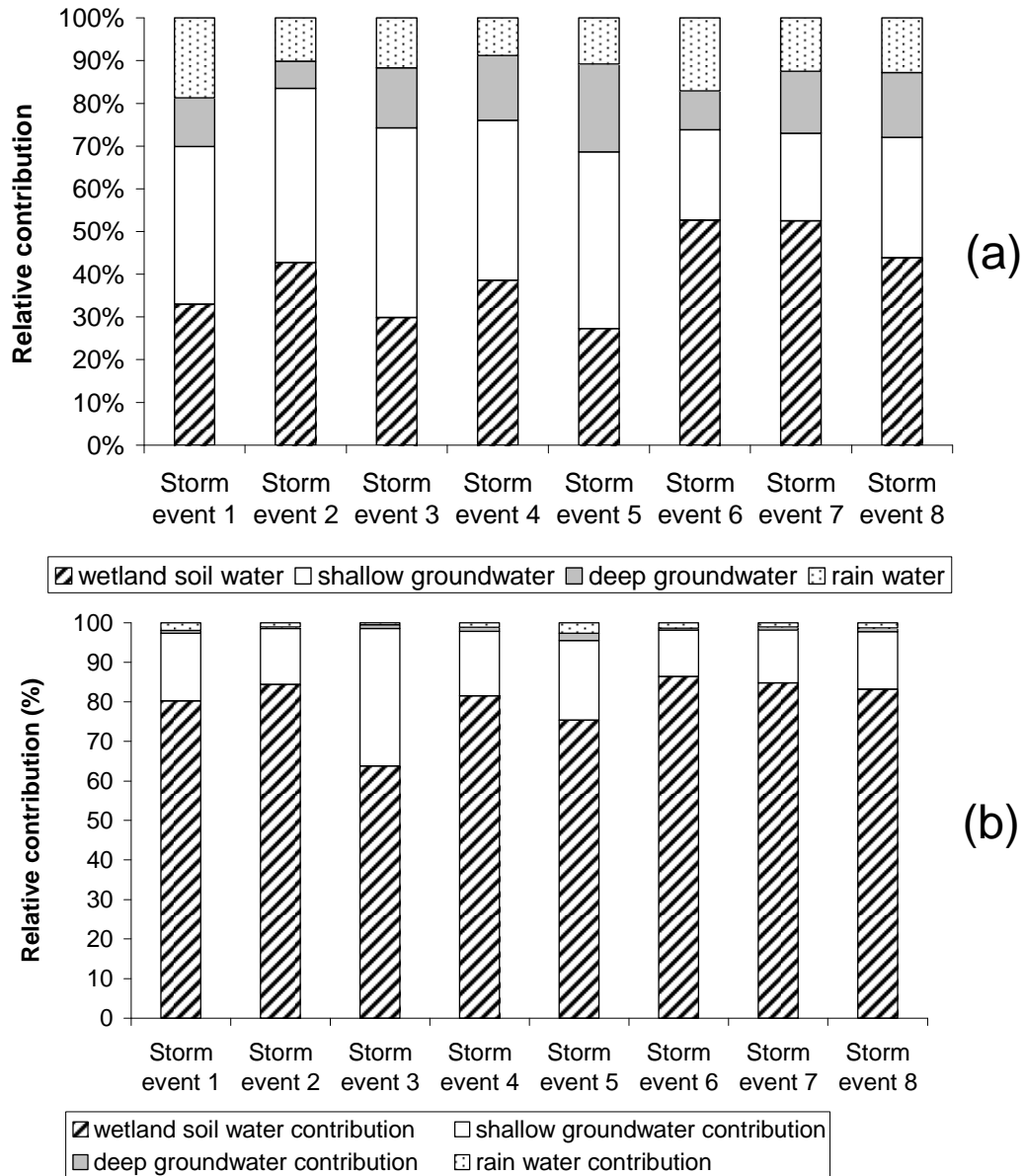


Figure III.12 : (a) Mean relative water contribution of end-members and (b) relative DOC flux contribution for each storm event.

3.5. Stepwise regression analyses results

To identify the factors explaining in-stream DOC peak concentration during a storm event we performed a forward stepwise regression that included hydro-climate and chemical variables presented in 2.5.

		Independent variables				selection criteria R ²
		Constant	ΔH_{water}	DOC pre	Tground	
Model 1	Factor	2.34	61.04			0.75
	Std error	1.13	10.74			
	P value		<0.001			
Model 2	Factor	9.18	38.60	- 0.55		0.88
	Std error	2.17	10.12	0.16		
	P value		0.003	0.007		
Model 3	Factor	7.53	36.30	-0.67	0.37	0.92
	Std error	2.08	8.97	0.15	0.19	
	P value		0.003	0.002	0.078	

Table III.4: Results of the multivariate stepwise regression with the DOC peak concentration as the dependent variable.

Results show (Table 4) that the variations of the water table in the wetlands (namely, ΔH_{water} pK2) is the variable that correlates most significantly with the DOC concentrations. The relationship between DOC and " ΔH_{water} pK2" is positive and has a Pearson coefficient equal to 0.75. Adding to this model the variable "DOC pre" improved the capacity of the model to predict DOC peak concentration (Pearson coefficient of 0.88). The relationship between DOC peak concentration and "DOC pre" is negative. The third variable which improved the model is "Tground" (Pearson coefficient of 0.92), namely the soil temperature at 10 cm depth below the surface. Its relationship with DOC peak concentration is positive.

4. Discussion

4.1. DOC sources and quantification of their contribution

The four end-members identified to contribute to storm flow in previous chemical and isotopic hydrograph separation studies in the Kervidy-Naizin catchment turn out to explain satisfactorily the in-stream DOC variations. These results confirm earlier findings (Boyer et al. 1997; Hagedorn et al. 2000; Inamdar et al., 2006) that the source of DOC in headwater streams is allochthonous, at least during winter storms : a significant in-stream source would have make the streamwater points fall outside the mixing polygons.

The results of the mixing model highlight the dominant contribution of wetland during storm. Not only the wetland soil water displayed the highest DOC concentrations in the catchment, but hydrograph separations showed that the average contribution of wetland on all events represented 80% (figure III.12b) of the total amount of DOC exported by the stream. The synchronism observed

between peak discharges and DOC peak concentrations confirms that the main sources of DOC are close to the stream. Moreover the good correspondence between the rise of the water table depth in wetland areas and the increasing in stream DOC concentrations is consistent with a flush of the DOC in superficial layers. This is also supported by the results of the stepwise regression analysis which showed that the variation in water table level in the wetlands (ΔH_{water} parameter) is the variable that correlates the most significantly with the DOC content during the peak discharge (table 4). This result is coherent with what have been found in different physiographic contexts (e.g., Eckhardt and Moore, 1990; Fiebig et al., 1990; Mulholland et al., 1997; Hagedorn et al. 2000; Inamdar et al., 2006; Boyer et al. 1997).

The hydrograph separation showed that observed relative contributions of the various end-members were relatively similar to those observed in forested catchments (Inamdar et al. 2006, Hagedorn et al. 2000) with: (i) wetland soil water contributing at or just after the peak discharge and continue to contribute strongly during the recession limb of the hydrograph; (ii) shallow and deep groundwater contributing to storm flow synchronously, their participation decreasing through the rising limb of the hydrograph and being maximum before the storm event; (iii) rainwater contribution increasing during the ascending limb of the hydrograph and reaching a maximum at or just before the peak discharge. In some other studies the DOC peak was observed before the peak discharge, suggesting a uneven distribution of the contributing zones (Hornberger et al. 1994; Boyer et al. 1997), which is not the case here. The substitution of shallow and deep groundwater by wetland soil water can be explained by the mechanisms of groundwater seepage to the stream in this catchment. Deep groundwater seepage occurs by upwelling under the stream bed and direct shallow groundwater delivery, bypassing the riparian wetlands, occurs where the hillslope is directly connected to the stream, either naturally (hillslope convex profile) or artificially (tile and ditch drainage). The dynamics of these mechanisms are slower than the piston flow and exfiltration that produce the contribution from riparian zones, which explains that the latter becomes dominant during floods.

The similarity of the dynamics observed in this intensively cultivated catchment with those of more pristine areas suggest a minor role of the agriculture in the control of DOC during these events. It must be noted, however, that the study period occurred in a period of low agricultural activity.

4.2. Significance of the variations in DOC/discharge relationships between storm events

The results show two distinctive trends: (i) the slope of the DOC/discharge relationship is much higher for the five first events (periods A and B) than for the three last ones (period C) ; (ii) the slope of the DOC/discharge relationship decreases slightly during the first two periods (from 0,14 to 0,08 and from 0,15 to 0,12, for episodes A and B, respectively).

These trends could have three different explanations.

- (i) different contributing end-members
- (ii) different chemical signature of the end-members

(iii) different relative contributions of the end-members

The first hypothesis is unlikely given that the four end-members represent the major hydrological pathways and the mixing diagrams are consistent throughout the study period. The monitoring of the end-member chemistry shows a slight increase in DOC concentrations, especially in the wetland soils and in the shallow groundwater (figure III.8). The increase in wetland soils should rather result in an increase of the slope (more concentrated contributor during events) : none of the data presented here support the hypothesis of the depletion of readily available DOC in wetland soil water. The increase in shallow groundwater could concur to decrease the slope (more concentrated baseflow). However, it seems that the main reason of this decrease is to be found in the evolution of the proportion of the different endmembers before and during the flood events. The comparison between the pre-event relative contributions of the different end-members shows that the contribution of wetland to the streamwater is already important in baseflow for the three last storm events : the average relative pre-event contribution of wetland was respectively of 15% and 38% for storm event of periods A-B and C, respectively. This is probably due to the wetter conditions and higher groundwater levels prevailing during period C. This is the main reason why the initial DOC is high and the changes during the storms less important during this period. The decrease of the slope between consecutive events in period A and B has another origin, because pre-event conditions vary little within these periods. In that case, the reason of the decrease is rather the evolution of the relative groundwater contribution (shallow + deep) which increased from the first event to the last ones, from 48% to 58% for period A and from 53% to 62% for period B. This is probably related to the progressive recharge of the catchment groundwater during these periods.

In brief, this set of data strongly suggest that the DOC increase during storm events results from the flushing of a non limiting store of DOC in the riparian wetland zones, the importance of this flushing being controlled by the hydrological processes in the whole catchment. It should be noted that this conclusion could not have been drawn without the detailed analysis of high frequency streamwater data, completed by some informations on groundwater and soil water chemistry.

5. Conclusions

This study shows that stream DOC dynamics in winter storm events in the Kervidy-Naizin agricultural headwater catchment can be explained by catchment processes, with insignificant role of in-stream sources. The main process involved is the rise of the water table which flush the DOC present in the uppermost horizons of the wetland soils of riparian area of the catchment. These results confirm previous studies highlighting the importance of wetland areas as a source of DOC during storm events. While the Kervidy Naizin catchment is heavily affected by the intense agriculture activities as revealed by the average streamwater nitrate concentration of 80 mg.l^{-1} , this study shows that the dynamics of DOC transfer here is not fundamentally different from that observed in alpine or/and forested catchments. However, the structure of the agricultural landscape, by creating hydrological by-passes of the riparian zones, may explains some of the patterns observed as the dilution of stream DOC concentrations during a succession of flood. Finally, the results show no

evidence of depletion of the store of readily available soil water DOC during this period of successive storm events, either because the conditions have not been wet enough to exhaust the store built during the preceding summer and autumn, or because of a continuous supply. These results can help us understanding how climate and landuse change can act on the dynamics of DOC in first order streams and will be completed by longer term monitoring data and modelling studies.

6. References

- Aitkenhead J.A., Hope D. and Billett M.F. (1999) The relationship between dissolved organic carbon in stream water and soil organic carbon pools at different spatial scales. *Hydrol. Process.* 13 : 1289-1302
- Boyer E.W., Hornberger G.M., Bencala K.E. and Mc Knight D.M. (1996) Overview of a simple model describing variation of dissolved organic carbon in an upland catchment. *Ecol. Model.* 86 : 183-186
- Boyer E.W., Hornberger G.M., Bencala K.E., McKnight, D.M. (1997) Response characteristics of DOC flushing in an alpine catchment. *Hydrol. Process.* 11: 1635-1647
- Christophersen N., Neal C., Hooper R.P., Vogt R.D., Andersen S. (1990) Modelling streamwater chemistry as a mixture of soilwater end-members---a step towards second-generation acidification models. *Journal of Hydrology* 116 : 307-320
- Cooksley D.G., Prinsen J.H., Paton C.J. and Lisle A.T. (1993) Rate of decomposition and release of nutrients for litter in a *Heteropogon contortus*-*Bothriochloa bladhii* dominant native pasture. *Proceedings of the XVII International Grasslands Congress.* pp. 1557-1559.
- Curtis P.J. (1998) Climatic and hydrologic control of DOM concentration and quality in lakes. *Aquatic Humic Substances: Ecology and Biogeochemistry*, pp. 93-105.
- De Walle D.R. and Pionke H.B. (1994) Streamflow generation on a small agricultural catchment during autumn recharge: II. Stormflow periods. *J. Hydrol.*, 163: 23-42.
- Durand P. and Juan Torres J.L. (1996) Solute transfer in agricultural catchments: the interest and limits of mixing models. *Journal of Hydrology* 181 :1-7
- Dia, A., Gruau, G., Olivier-Lauquet, G., Riou, C., Molenat, J., Curmi, P. (2000) "The distribution of rare earth elements in groundwaters: Assessing the role of source-rock composition, redox changes and colloidal particles" *Geochim. Cosmochim. Acta* 64: 4131-4151
- Durand, P., Cros-Cayot, S., Gascuel-Oudou, C., Heddadj, D;, 1999. Solute concentrations of overland flow water in a cultivated field: spatial variations, intra- and inter-storm trends. *Hydrological Processes*, 13, 1465-1477.
- Eckhardt BW and Moore TR (1990) Controls on dissolved organic carbon concentrations in stream, southern Quebec. *Can. J. Fish. Aqu. Sc.* 47:1537-1544

- Evans C.D., Montieth D.T. and Cooper D.M. (2005) Long-term increases in surface water dissolved organic carbon: observations, possible causes and environmental impacts. *Environmental Pollution* 137: 55-71.
- Fiebig D.M., Lock M.A. and Neal C. (1990) Soil water in the riparian zone as a source of carbon for a headwater stream. *J. Hydrol.* 116: 217-237.
- Fisher S.G. and Lickens G.E. (1973) Energy flow in Bear Brook, New Hampshire : An integrative approach to stream ecosystem metabolism. *Ecol. Mono.* 43 : 421-439
- Freeman C., Evans C.D., Montieth D.T., Reynolds B. and Fenner, N. (2001b) Export of organic carbon from peat soils. *Nature* 412 : 785-785.
- Freeman C., Evans C.D., Montie h D.T., Reynolds B. and Fenner, N. (2002) Terrestrial export of organic carbon. *Nature* 415: 861-862
- Gascuel-Oudoux C., Merot P., Crave A., Gineste P., Taha A. et Zhang Z. (1998) Les zones contributives de fonds de vallée : localisation, structure et fonctionnement hydrodynamique. In *Agriculture intensive et qualité des eaux*. INRA Editions, 129-141.
- Grieve I.C. (1984) Concentrations and annual loading of dissolved organic matter in a small moorland stream. *Fresh. Biol.* 14 : 533-537
- Gruau, G., Birgand, F., Novince, E., Jardé, E., 2004. Rapport DRASS et Région Bretagne, 108 pp.
- Hagedorn, F., P. Schleppe, P. Waldner, and H. Fluhler (2000), Export of dissolved organic carbon and nitrogen from Gleysol dominated catchments. The significance of water flow paths. *Biogeochem.* 50: 137-161.
- Hinton M.J., Schiff S.L. and English M.C. (1997) The significance of runoff events on the concentrations and export of dissolved organic carbon from two Precambrian Shield watersheds. *Biogeochem.* 36: 67-88
- Hinton M.J., Schiff S.L. and English M.C. (1998) Sources and flowpaths of dissolved organic carbon during storms in two forested watershed of the Precambrian Shield. *Biogeochem.* 41: 175-197
- Hornberger G.M., Bencala K.E. and Mc Knight D.M. (1994) Hydrological controls on dissolved organic carbon during snowmelt in the Snake River near Montezuma, Colorado. *Biogeochem.* 25: 147-165
- Inamdar P.S. and Mitchell M.J. (2006) Hydrologic and topographic controls on storm-event exports of dissolved organic carbon and nitrate across catchment scales. *Water Resources Research*, vol.42, W03421
- Jardé E., Gruau G., Mansuy-Huault L. (2007) *Applied Geochemistry*, in press (available on line).
- Kalbitz K. and Kaiser K. (2003) Ecological aspects of dissolved organic matter in soils: Preface. *Geoderma* 113: 177-178
- Katsuyama M., Ohte N. and Kobashi S. (2001) A three-component end-member analysis of streamwater hydrochemistry in a small Japanese forested headwater catchment. *Hydrological Processes*, 15, 249-260.

- Lefrançois J., Grimaldi C., Gascuel-Oudou C., Gilliet N. (2005) Origins and dynamics of suspended sediment in small agricultural catchments. The fourth inter-Celtic Colloquium on Hydrology and Management of Water Resources. Guimaraes
- Maitre V Bourrie G & Curm P 1991. Contamination of collected soilwater samples by the dissolution of the mineral constituents of porous PTFE cups. *Soil Science* 152, 289–293.
- McDonald, S., Bishop, A. G., Prenzler, P. D., Robards, K., (2004) Analytical chemistry of freshwater humic substances. *Anal. Chim. Acta* 527 : 105–124.
- Merot, P., Durand, P., Morisson, C.-1995- Four-component hydrograph separation using isotopic and chemical determinations in an agricultural catchment in Western France. *Physics and Chemistry of the Earth, Vol.20* (3-4) pp. 415-425.
- Meybeck M. (1993) C, N, P and S in rivers: From sources to global inputs. In: Wollast R, Mackenzie FT & Chou L (Eds) *Interactions of C, N, P and S Biogeochemical Cycles and Global Change* (pp 163–193). NATO ASI series, Vol. 14, Springer Verlag
- Molenat J. 1999. Rôle de la nappe sur les transferts d'eau et de nitrate dans un bassin versant agricole. Etude expérimentale et modélisation. PhD Thesis. Université de Rennes 1. France.
- Molenat 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* 200: 152–164.
- Molenat, 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.
- Molenat 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.
- Montieth D.T. and Evans C.D. (2000) *The UK acid waters monitoring network: 10 year report*. London: ENSIS Publishing 363 pp.
- Pastor J, Solin J., Bridgham S.D., Updegraff K., Harth C., Weishampel P. and Dewey B. (2003) Global warming and the export of dissolved organic carbon from boreal peatlands. *Oikos* 100: 380–386
- Pauwels, H., (1998) Comportement de l'azote dans l'aquifère du bassin versant du Coët Dan. *Agriculture intensive et qualité des eaux*. INRA éditions, 209-221.
- Royer T.V. and David M.B. (2005) Export of dissolved organic carbon from agricultural streams in Illinois, USA. *Aquat. Sci.* 67:465-471
- Robertson A.I., Bunn S.E., Boon P.I. and Walker K.F. (1999) Sources, sinks and transformations of organic carbon in Australian floodplain rivers. *Mar. and Freshwater Res.* 50 : 813
- Tipping E., Woof C., Rigg E., Harrison A.F., Ineson P., Taylor K., Benham D., Poskitt J., Rowland A.P., Boi R. and Harkness D. (1999) Climatic influences on the leaching of dissolved organic matter from upland UK moorland soils, investigated by a field manipulation experiment. *Environ. Int.* 25 : 83-95

Wiley M.J., Osborne L.L. and Larimore R.W. (1990) Longitudinal structure of an agricultural prairie river system and its relationship to current stream ecosystem theory. *Can. J. Fish. Aqu. Sc.* 47:373-384

Worrall F., Burt T.P. and Sheddon R. (2003a) Long term records of riverine carbon flux. *Biogeochem.* 64 : 165-178.

Worrall F., Burt T., Adamson J. (2004) Can climate change explain increases in DOC flux from upland peat catchments. *Sc. of the Tot. Environ.* 326 : 95-112

Chapitre IV : Mise en évidence d'un contrôle climatique saisonnier sur les sources et les concentrations en COD

Chapitre IV : Mise en évidence d'un contrôle climatique saisonnier sur les sources et les concentrations en COD

1. Introduction

Pour les petits bassins versants (<10 km²), les variations des concentrations en COD au cours d'eau sont majoritairement considérées comme contrôlées par les apports allochtones (Aitkenhead, 1999). Deux mécanismes régulent ces apports: 1) la production de COD dans les sols; 2) la mobilisation du COD produit par les écoulements d'eau (Hope et al. 1994). La variabilité saisonnière des conditions hydro-climatiques influence à la fois le transport et la production de ce COD allochtone (Thurman, 1985 ; Perdue and Gjessing, 1990 ; Hope et al., 1994 ; Laudon et al., 2004). Ainsi, les fortes concentrations en COD mesurées en période de crue (Mulholland et al., 1990 ; Newbold et al., 1995 ; Hinton et al., 1997 ; Tipping et al., 1997) sont généralement associées aux écoulements qui traversent les horizons superficiels des sols des zones de bas de versant, horizons très riches en COD (Meyer, 1990). Ce même comportement et ce même caractère globalement allochtone du COD ont été identifiés dans le bassin versant de Kervidy-Naizin en période de crue hivernale (Morel et al., 2008; voir Chapitre 3). Cependant, la petitesse des bassins versants n'exclue pas la production de COD autochtone, notamment en été. De fait, certains auteurs n'ont pu expliquer l'augmentation des concentrations en COD observée en été sur leurs bassins d'étude qu'en considérant la contribution d'une source autochtone (Boyer et al., 2000). *Nous nous proposons dans ce chapitre d'examiner la variabilité saisonnière des sources du COD contribuant au ruisseau à l'exutoire du bassin versant de Kervidy-Naizin, et de quantifier par un modèle simple la part de la contribution autochtone estivale de COD.*

La production de COD allochtone (i.e. au niveau du sol) dépend à la fois de la température et de la teneur en eau du sol (Freeman et al., 2001). Des études réalisées en laboratoire (Christ et David, 1996) et sur le terrain (Kirschbaum, 1995) ont montré qu'une hausse de la température du sol entraînait une augmentation de l'activité biologique, laquelle pouvait se traduire par une augmentation de la production de COD. Dans les cours d'eau, les plus fortes concentrations en COD sont souvent mesurées lors des premières crues de reprise d'écoulements, en fin d'été ou début d'automne (Heikkinen, 1989 ; Naden and Mc Donald, 1989 ; Ivarsson and Janson, 1994a ; Scott et al., 1998). Ces périodes font suite aux périodes d'étiage, périodes pendant lesquelles les températures sont généralement maximales et les toits des nappes le plus souvent situés très en dessous des horizons organiques du sol. Pour certains auteurs, ces deux caractéristiques seraient à l'origine de la régénération estivale des stocks de COD (Ivarsson et Janson, 1994a ; Scott et al., 1998). Reste toutefois qu'un tel rôle combiné d'une élévation de température et d'un assèchement des sols sur la

régénération du stock de COD des sols en été n'est pas accepté par tous les auteurs, certains arguant qu'une augmentation des températures en période sèche est plus de nature à produire du CO₂ que du COD (Evans et al., 2005). Ainsi, l'identification des facteurs à l'origine de la régénération des stocks de COD d'origine allochtone en été demeure actuellement une question de recherche très largement ouverte. *Dans ce chapitre, nous nous proposons de tirer profit des séries temporelles disponibles sur le bassin versant de Kervidy-Naizin pour caractériser l'influence des conditions hydro-climatiques estivales sur les concentrations en COD mesurées à la reprise des écoulements en automne, et ainsi tenter de déterminer l'influence exacte de ces conditions sur la régénération des stocks de COD.*

De faibles contrastes hydro-climatiques saisonniers peuvent empêcher d'observer des variations significatives des concentrations en COD (Dosskey et Bertsch, 1997). Le bassin versant de Kervidy-Naizin, sur lequel est réalisée notre étude, ne connaît pas cette limitation. En effet, ce bassin versant enregistre des contrastes saisonniers hydrologiques importants susceptibles d'entraîner des variations saisonnières significatives des concentrations en COD, faisant de ce bassin versant un site idéal pour déterminer la nature exacte des facteurs à l'origine de ces variations. La phase de recharge du bassin versant de Kervidy-Naizin s'étend d'octobre à février, période pendant laquelle les températures de l'air et du sol sont minimales. S'ensuit une phase de vidange allant de mars à août. L'écoulement maximal se produit généralement en février, quand la nappe est au plus haut. La superficie des zones humides de bas versant, localisées aux abords du cours d'eau, peut représenter jusqu'à 20 % de la surface totale du bassin à cette période de l'année (Gascuel-Oudou et al., 1998). Le volume d'eau stocké dans le sous sol schisteux du bassin versant est généralement insuffisant pour assurer le soutien d'été; le ruisseau tarit donc le plus souvent en été. Les facteurs hydro-climatiques responsables de cette saisonnalité hydrologique font, sur ce site, l'objet d'un suivi dense et régulier. A cette variabilité saisonnière annuelle, se superposent des contrastes interannuels forts pour une même saison, comme par exemple le contraste entre l'hiver 2000-2001 très pluvieux et l'hiver 2004-2005, à l'inverse très sec, ou l'été caniculaire de 2003. Comme nous le verrons dans le chapitre suivant (Morel et al., 2008b) cette variabilité saisonnière interannuelle n'a pas d'effet sur les concentrations moyennes annuelles celle-ci restant globalement constante. Ainsi, les variabilités inter-annuelles observées pourraient n'avoir que des effets ponctuels dans le temps, d'où l'intérêt d'examiner dans le détail les variations saisonnières des concentrations en COD. *Au-delà des deux objectifs précis déjà énoncés, le but de ce chapitre est de se livrer à une telle analyse poussée des variations saisonnières des concentrations en COD enregistrées lors des 7 années de suivis réalisées sur le bassin-versant de Kervidy-Naizin, avec l'ambition de détecter le rôle de la variabilité saisonnière de l'hydro-climat sur cette variabilité.*

2. Matériels et méthodes

2.1. Données disponibles

Les données hydroclimatiques (pluviométrie, débit, hauteur de nappe, température de l'air et du sol) et hydrochimique (concentrations en COD à l'exutoire de 1999 à 2006; concentrations en COD de l'eau du sol en 2005) analysées dans ce chapitre sont celles décrites dans le chapitre "Matériels & Méthodes" de cette thèse. L'allure des chroniques des concentrations en COD est rappelée dans la figure IV.1 (suivis à l'exutoire) et dans la figure IV.2 (eau du sol).

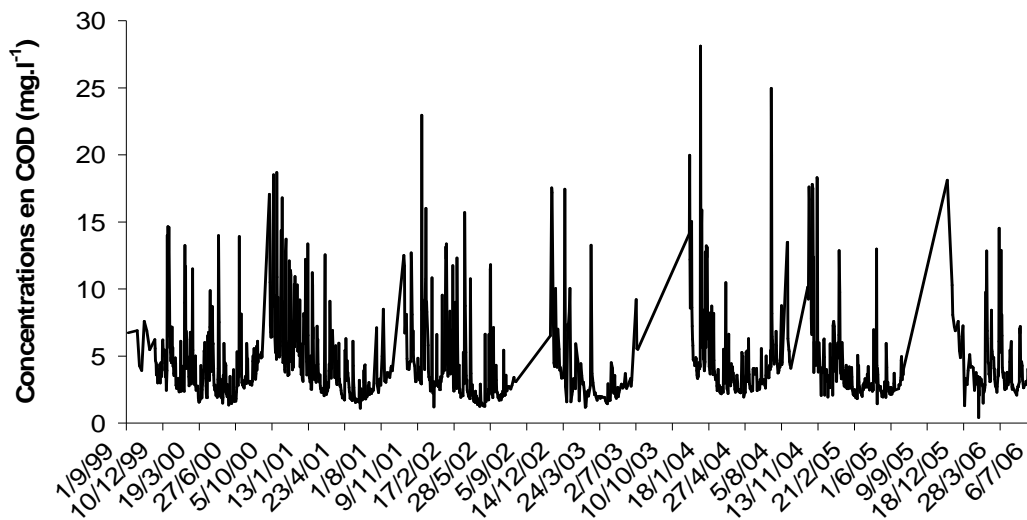


Figure IV.1 : Evolution des concentrations en COD au cours d'eau entre 1999 et 2006 à l'exutoire.

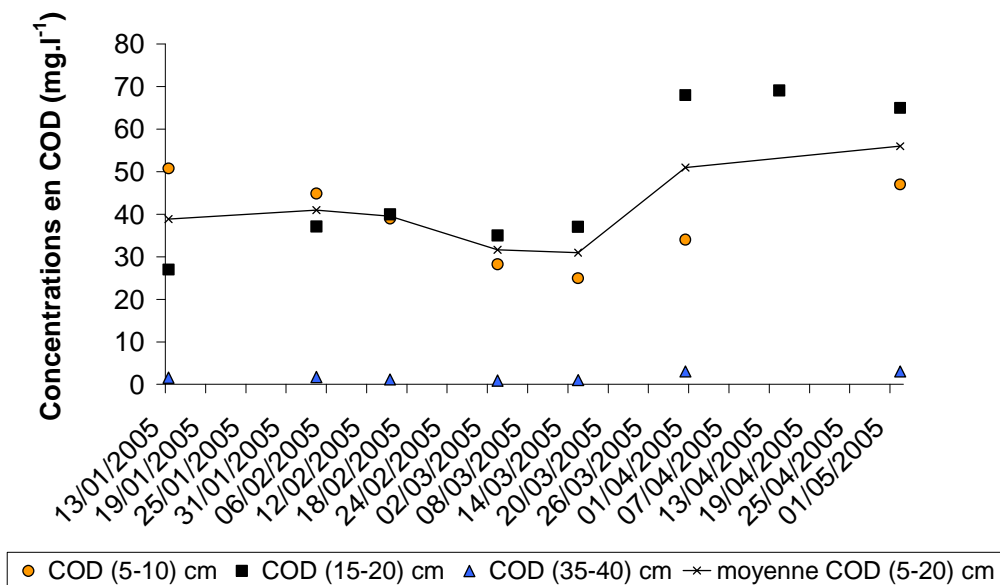


Figure IV.2 : Variations des concentrations en COD dans l'eau du sol à plusieurs profondeurs (5-10 cm, 15-20 cm et 35-40 cm).

2.2. Traitement des données

2.2.1. Calculs des moyennes saisonnières

Pour analyser l'influence des variables hydrologiques (précipitations, débits, hauteur de nappe) et climatiques (température du sol et de l'air) sur la saisonnalité des concentrations en COD, un découpage saisonnier des séries temporelles a été réalisé, comme suit:

- L'automne, du 1^{er} septembre au 30 Novembre. C'est la période de reprise des écoulements (figure IV.3), qui survient après 4 mois d'étiage. Cette période coïncide avec la chute des litières qui viennent enrichir le sol en MO.
- L'hiver, du 1^{er} décembre au 28/29 février. C'est la période pendant laquelle les débits sont maximums. Les températures de l'air et du sol sont à l'inverse minimales pendant cette saison.
- Le printemps, du 1^{er} mars au 31 mai. Cette période fait suite au lessivage hivernal des sols. Les débits sont généralement plus faibles qu'en hiver en début de période et diminuent ensuite progressivement jusqu'à l'été.
- L'été, du 1^{er} juin au 31 août. C'est la période d'étiage, de durée variable selon les années. Au cours de cette saison les débits ne cessent de diminuer. Les années sèches le cours d'eau tarit. Les températures sont maximales à cette saison.

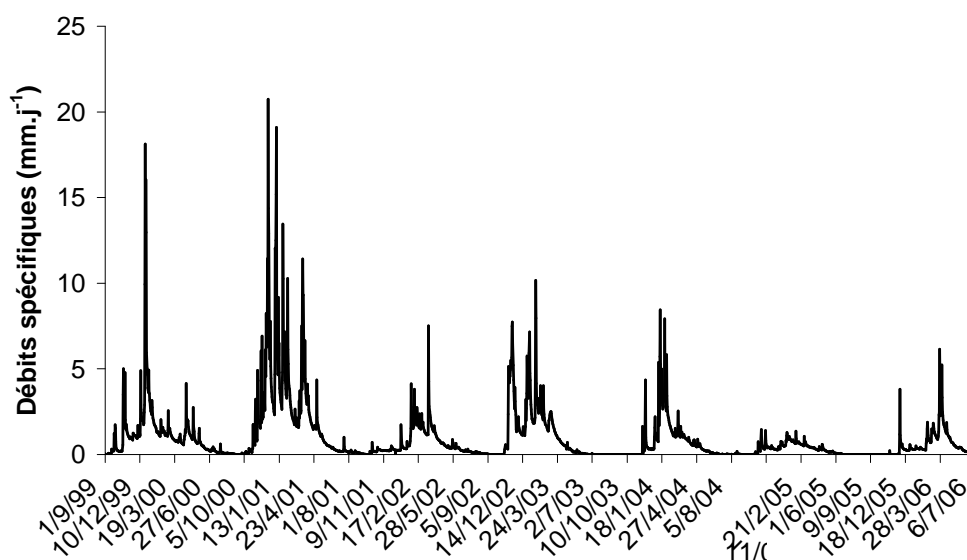
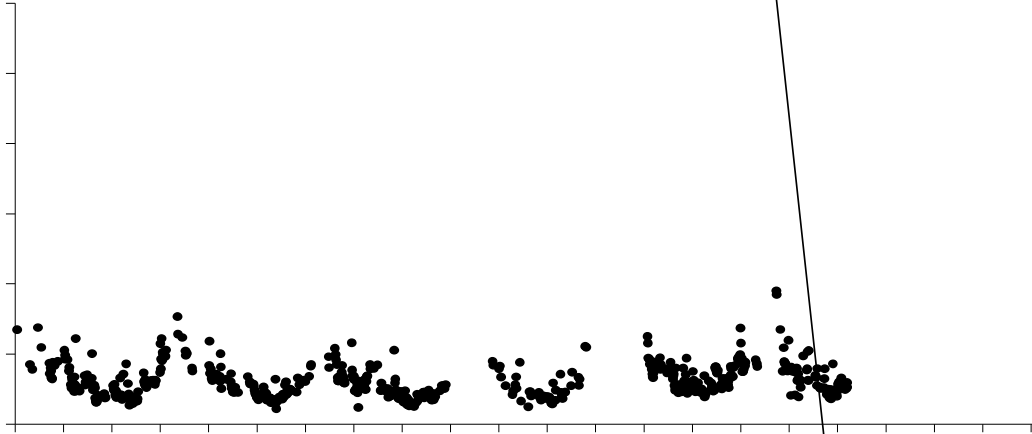


Figure IV.3 : Débits à l'exutoire du bassin versant de Kervidy-Naizin entre 1999 et 2006.

Pour extraire de l'ensemble des données les valeurs mesurées hors crue et en crue, et analyser ainsi le rôle du débit sur les concentrations moyennes saisonnières en COD, nous avons

construit un indicateur "jour en crue ", défini comme un jour où un événement pluvieux d'une intensité supérieure à 1 mm a provoqué une augmentation des débits moyens journaliers de plus de $0,1 \text{ l.s}^{-1}$ le jour même ou le lendemain. Sont aussi considérés comme "jour en crue" les deux jours suivants l'événement "jour en crue", sensu-stricto. Ainsi l'indicateur "jour en crue" utilisé ici prend en compte la montée, le plateau et la descente du pic de crue. Les concentrations en COD hors crue et en crue issues de cette décomposition sont présentées dans la figure IV.4.



2.2.2. Outils et analyses statistiques

Trois types d'outils statistiques ont été utilisés par analyser la saisonnalité des concentrations en COD et les relations entre cette saisonnalité et les variables hydro-climatiques pour lesquelles nous disposons de données.

Nous avons tout d'abord utilisé un modèle de régression linéaire (coefficient Spearman) pour déterminer, à l'échelle saisonnière et sur une base journalière, les relations existant entre concentrations en COD au cours d'eau et précipitations, débits, hauteur de nappe dans la zone de bas fond, température du sol (10 et 50 cm) et de l'air.

Nous avons ensuite utilisé SigmaStat® 3.0 pour réaliser une régression multiple linéaire ascendante. Cette méthode a été employée pour évaluer la relation entre les teneurs moyennes saisonnières en COD et 6 autres variables descriptives représentatives, pour une part, des mêmes facteurs hydro-climatiques que ceux investigués dans l'analyse par régression linéaire. Ces variables sont : la moyenne saisonnière des pluies journalières (M(pluies journalières)), la moyenne saisonnière des débits moyens journaliers (M(débits moyens journaliers)), la moyenne saisonnière de la température de l'air et du sol à 50 cm de profondeur (respectivement (M(Tair) et M(Tsol à 50 cm)), la moyenne saisonnière du niveau de nappe dans la zone de bas fond (M(Hnappe pK1)), la moyenne saisonnière du niveau de nappe dans la zone de bas fond de la saison précédente (M(Hnappe saison précédente)), la moyenne saisonnière des concentrations en COD de la saison précédente (M([COD] saison précédente)). Les moyennes saisonnières des pluies, des débits et du niveau de nappe dans les zones de bas fond sont utilisées ici pour détecter l'influence de la géométrie et de l'intensité des circulations de l'eau sur les concentrations moyennes saisonnières en COD. Les températures de l'air et du sol ont été choisies car ces deux variables sont souvent citées dans la littérature parmi les principaux facteurs régulant la production de COD dans les sols (e.g. Kalbitz et al., 2001). Le niveau moyen de la nappe dans les zones de bas fond ainsi que la concentration moyenne saisonnière en COD atteints lors de la saison précédente sont introduits pour tester l'influence des conditions antécédentes sur la concentration moyenne en COD d'une saison donnée. A chaque étape de la régression, les variables indépendantes dont la contribution est jugée significative ($p < 0,05$) sont rajoutées au modèle. Le critère de sélection est basé sur l'optimisation du R^2 . La normalité des populations est testée à l'aide du test de Kolmogorov-Smirnov.

Enfin, nous avons mis en œuvre une ANOVA pour déterminer (i) le pourcentage de variance expliqué par le régime hydrologique, la saison et le climat ainsi que par leurs interactions et (ii) quantifier l'effet individuel de chacun de ses facteurs. Les modalités suivantes sont distinguées au sein de chaque facteur :

- Régime hydrologique → Crue/Hors crue
- Saison → Automne/Hiver/Printemps/Eté
- Climat → Humide/Normal/Sec

Les modalités des deux premiers facteurs ont été définies comme indiqué dans au point 2.2.1. Les trois modalités du climat sont définies à partir des cumuls annuels des débits. Les années

humides sont caractérisés par de fortes crues d'automne et/ou d'hiver (i.e. 1999-2000, 2000-2001 et 2002-2003). Les années sèches se caractérisent par un étiage sévère et par une fréquence et une intensité relativement faible des crues, particulièrement en automne et en hiver (année 2004-2005 et 2005-2006). Les années 2001-2002 et 2003-2004 sont considérées ici comme des années moyennes du point de vue de la lame d'eau annuelle écoulée. Il est toutefois à noter que, par rapport au climat moyen de la région, les deux premières années de la période sont plutôt humides à très humides, et les années suivantes constitue un ensemble plutôt sec à très sec. Nous n'avons pas choisi de prendre en compte la température comme variable caractéristique du climat, car le caractère tempéré du climat breton fait que les températures moyennes saisonnières varient très peu d'une année sur l'autre sur le bassin versant d'étude (à l'exception l'été 2003 où la température moyenne estivale a atteint 25 °C contre 20 °C en moyenne pour les autres étés de la période d'étude).

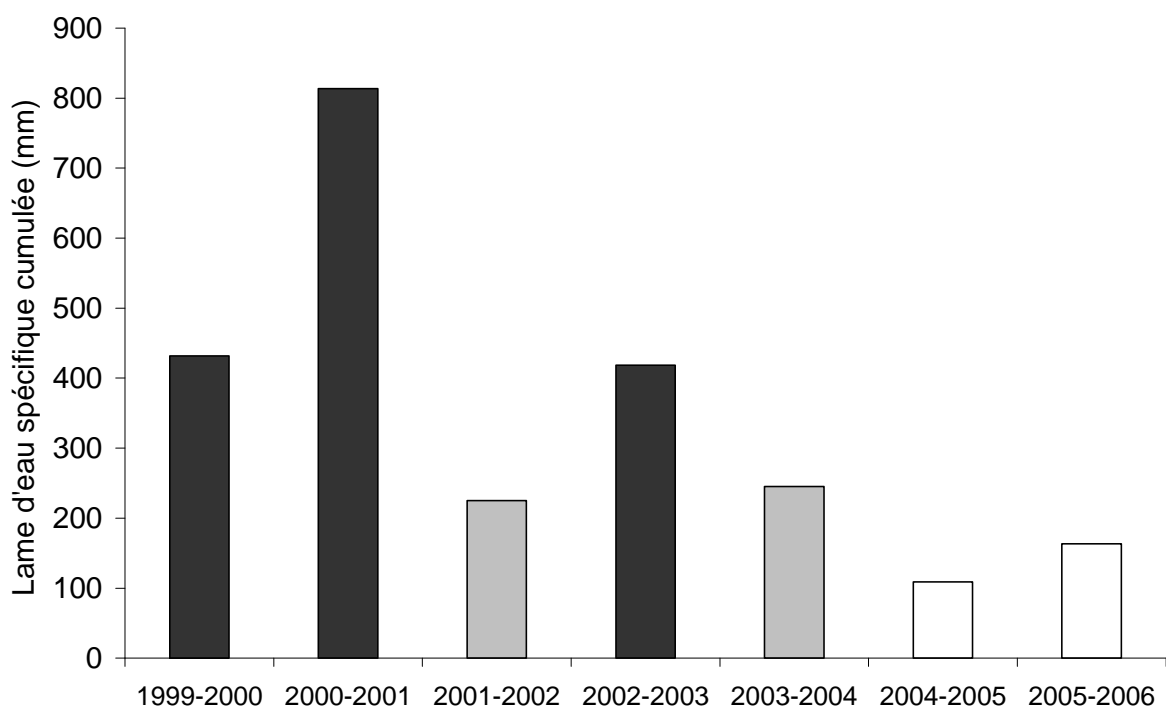
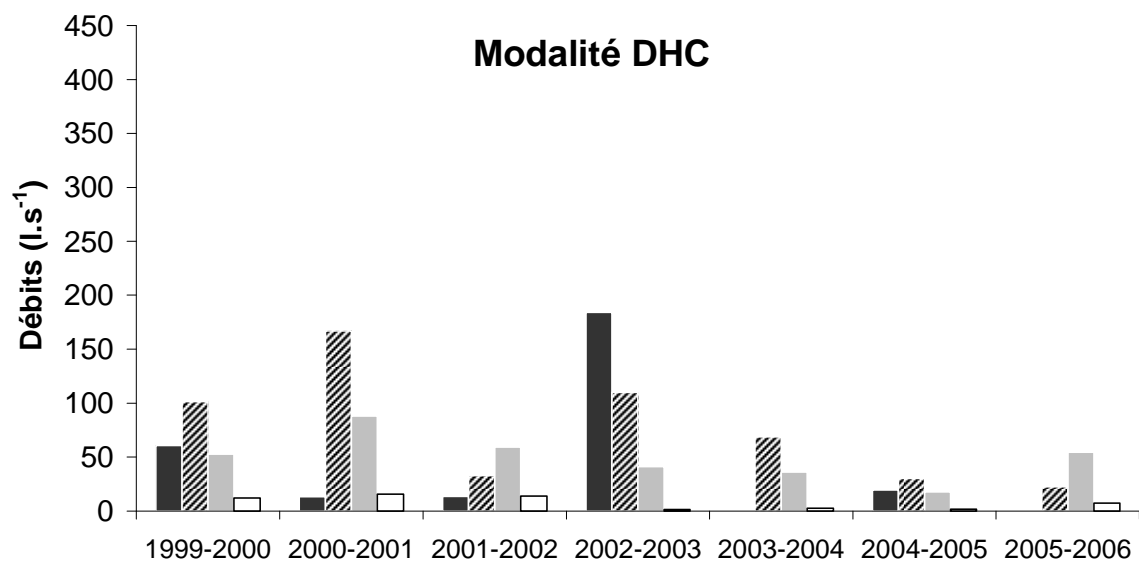
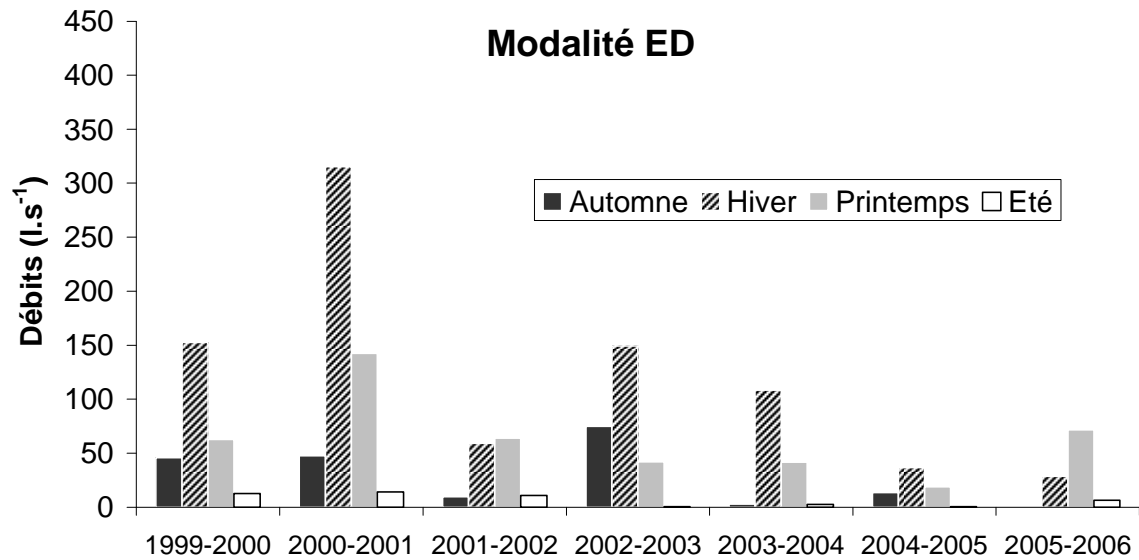


Figure IV.5 : Histogramme des lames d'eau écoulées annuellement à l'exutoire du bassin versant de Kervidy-Naizin pendant la période d'étude.

Dans l'analyse, la normalité et l'homoscédasticité des variables sont testées respectivement avec le test de Shapiro-Wilks (Shapiro and Wilks, 1965) et le test de Bartlett (Snedecor et Cochran, 1983). Ayant considéré l'ensemble des facteurs, sans préférence relative, nous avons utilisé le modèle III de l'ANOVA. Les résultats du test F de l'ANOVA montrent la part de la variance de la variable étudiée expliquée par la variance des facteurs testés et par la variance résiduelle. La variance résiduelle est la part de variance qui n'est pas expliquée par le modèle. La proportion de variance expliquée par un facteur est le rapport entre la variance du facteur et la variance totale. Les résultats du test T de l'ANOVA montrent comment chaque facteur modifie la valeur des concentrations en COD.

3. Résultats

3.1. Saisonnalité des débits



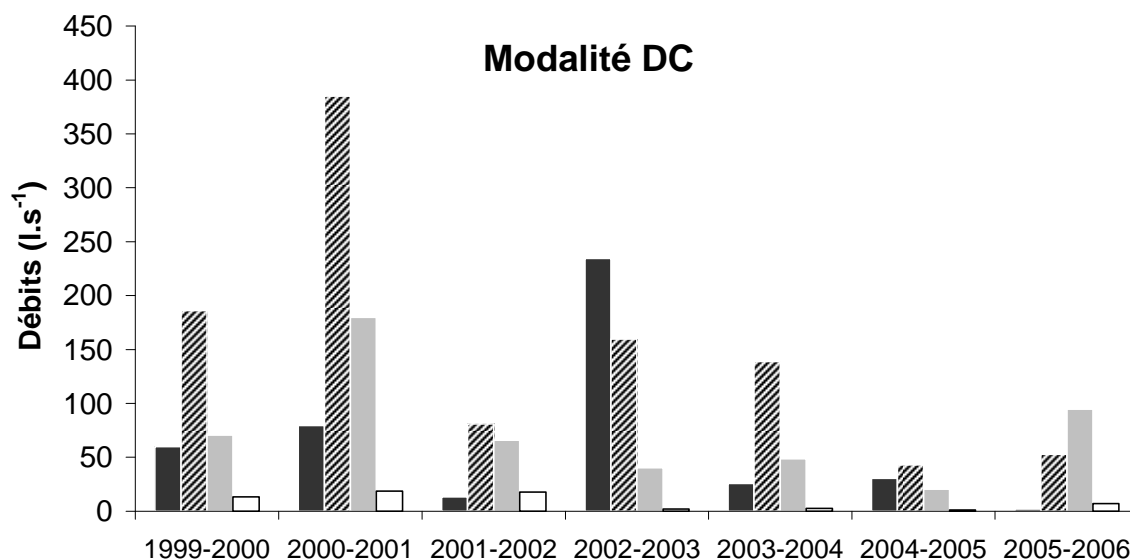


Figure IV.6 : Moyenne saisonnière des débits (l.s⁻¹) pour chacune des modalités ED, DHC, et DC.

La figure IV.6 présente la moyenne saisonnière des débits mesurés à l'exutoire du bassin versant de Kervidy-Naizin pour chacune des modalités ED, DHC, et DC. Nous observons un comportement saisonnier marqué, identique pour les trois modalités considérées, soit :

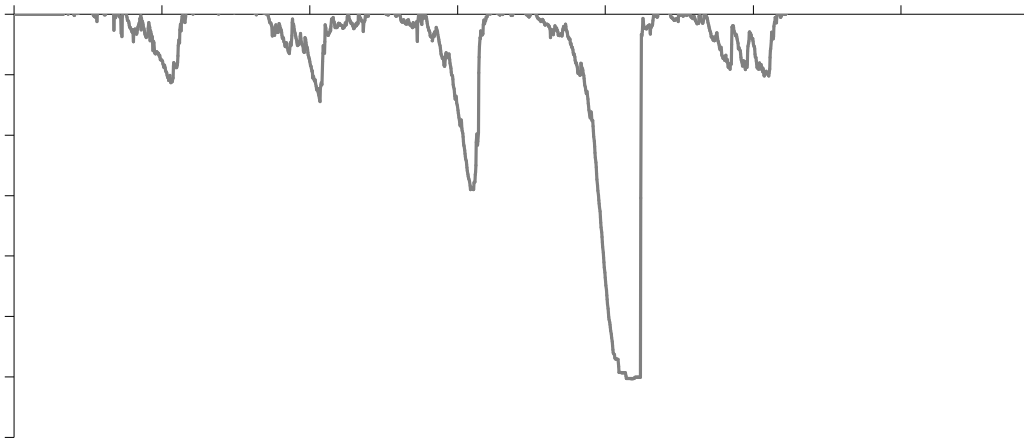
- Une augmentation des débits entre l'automne et l'hiver, période où les débits atteignent un maximum. Les moyennes saisonnières associées aux modalités ED, DHC et DC augmentent respectivement de 28, 49, 64 l.s⁻¹ à 121, 76, 149 l.s⁻¹.
- Une diminution des débits de l'hiver à l'été, période où les débits atteignent leur minima annuels. Les moyennes estivales correspondant à cette période de débits minimaux sont comparables pour les trois modalités, de l'ordre de 8 l.s⁻¹.

On notera que l'automne est la seule saison pour laquelle la moyenne des débits calculée sur l'ensemble des données (ED) n'est pas comprise entre la moyenne des débits hors crue (DHC) et en crue (DC). Pour cette saison la moyenne des débits calculés pour la modalité ED est nettement inférieure à celles calculées pour les modalités DHC et DC. Ce résultat tient au fait que les échantillonnages réalisés dans le cadre du suivi des concentrations en COD privilégient lors de ces périodes de reprise des écoulements les périodes de crue, ces périodes représentant les seules périodes de la saison où les débits sont suffisants pour permettre un échantillonnage de la rivière. On notera aussi qu'à l'automne et au printemps, les débits moyens hors crue (DHC) et en crue (ED) sont relativement proches (respectivement 49 et 64 l.s⁻¹ pour l'automne ; 50 et 74 l.s⁻¹ pour le printemps). Seul l'hiver, présente une différence marquée entre les deux modalités (75 et 150 l.s⁻¹).

3.2. Saisonnalité de la hauteur de la nappe dans la zone de bas fond

Les chroniques journalières du niveau de nappe dans la zone de bas fond sont présentées dans la figure IV.7. On observe au sein d'une année hydrologique trois périodes: (i) une période de

remontée de la nappe; cette période s'étale de septembre à mi-novembre suivant les années; (ii) une période d'affleurement de la nappe à la surface des sols; cette période s'étale suivant les années de décembre à mars-mai; (iii) une période de redescente de la nappe, en phase avec la période estivale. Cette variabilité saisonnière de la hauteur de la nappe présente de très forte variabilité inter-annuelle au niveau de deux caractéristiques, qui sont (i) la durée de saturation de l'horizon organique du sol et donc la capacité des écoulements de sub-surface à "flusher" le COD contenu dans le sol et (ii) la profondeur d'enfouissement de la nappe en été, et donc la capacité de l'oxygène à pénétrer dans le sol et à participer à la dégradation de la matière organique du sol et à la production de "nouveau" COD. Pour ce qui est de ce deuxième paramètre, on observe qu'entre 1999 et 2003 la profondeur estivale de la nappe n'a pas cessé de croître passant de -0,2 m en 1999 à -3 m en 2003. La répétition d'évènements pluvieux au cours de l'été 2004 a stoppé cette évolution, avant que celle-ci reprenne en 2003 avec une nappe atteignant à nouveau -3 m.



période de crue qu'en période d'inter-crue, la relation s'inverse en été. Quoiqu'il en soit, le rapport reste voisin de 1. Nous avons donc choisi d'utiliser dans les analyses statistiques les moyennes saisonnières arithmétiques, celles-ci étant plus simples à calculer que les moyennes saisonnières pondérées des débits.

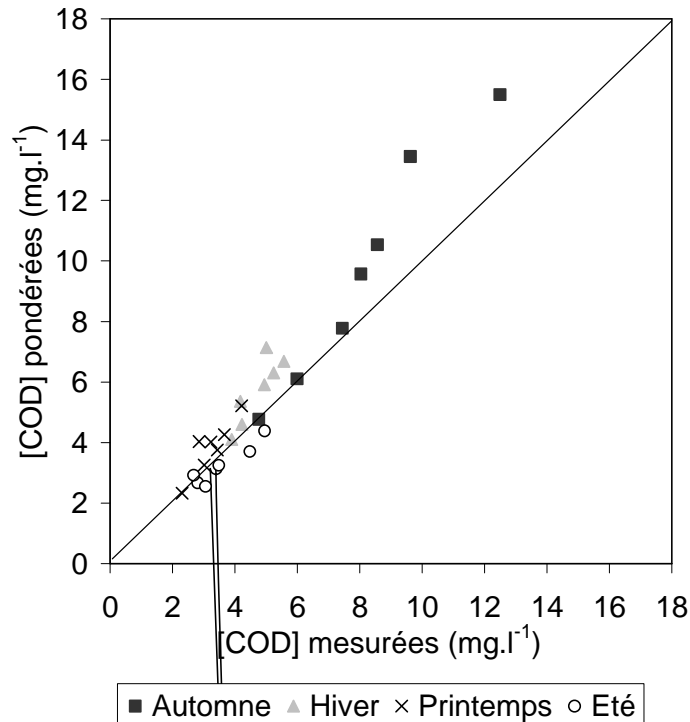


Figure IV.8 : Relation entre les moyennes saisonnières arithmétiques des concentrations en COD et les moyennes saisonnières pondérées des débits.

La variabilité saisonnière des concentrations en COD est présentée dans la figure IV.9. Que l'on considère l'ensemble des données, les données hors ou en crue, nous isolons, à partir des moyennes saisonnières des concentrations en COD, deux tendances au sein d'une année hydrologique. La première est une diminution lente et continue des concentrations de Novembre à Juin. Les valeurs moyennes des concentrations en COD associées aux périodes automnales, hivernales et printanières sont respectivement de 8,1, 4,7 et 3,2 mg.l⁻¹ pour la modalité ED, de 5,2, 3,2 et 2,4 mg.l⁻¹ pour la modalité DHC et de 9, 6 et 4,1 mg.l⁻¹ pour la modalité DC. La deuxième est une remontée estivale des concentrations, remontée qui concernent notamment la modalité DHC. Ainsi, du printemps à l'été les moyennes des concentrations en COD augmentent de 3,2 à 3,5 mg.l⁻¹ pour la modalité ED, de 2,4 à 3,1 mg.l⁻¹ pour la modalité DHC, et de 4,1 à 4,4 mg.l⁻¹ pour la modalité HC.

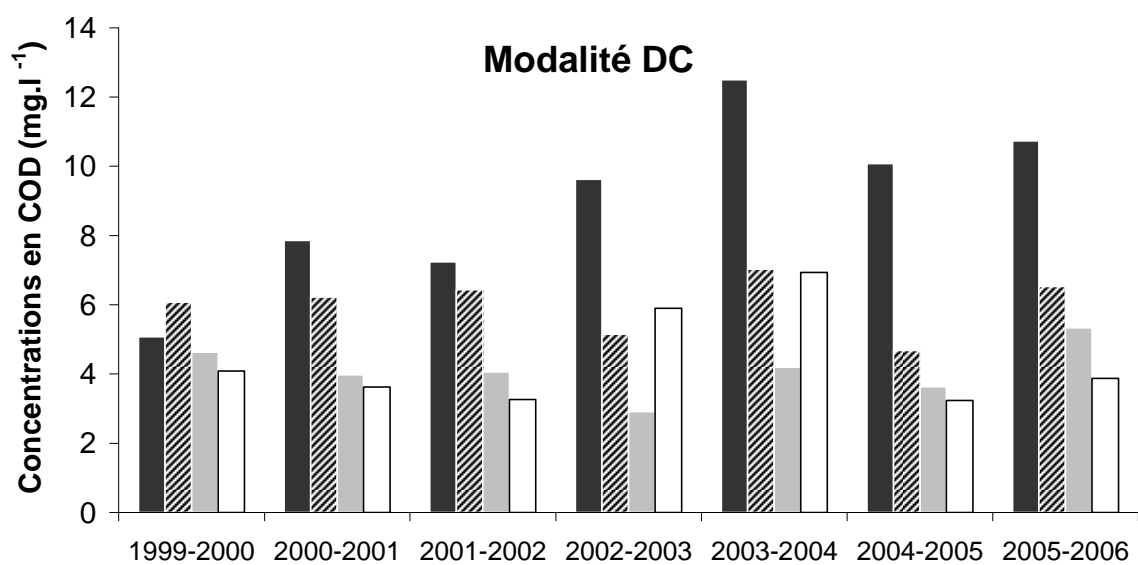
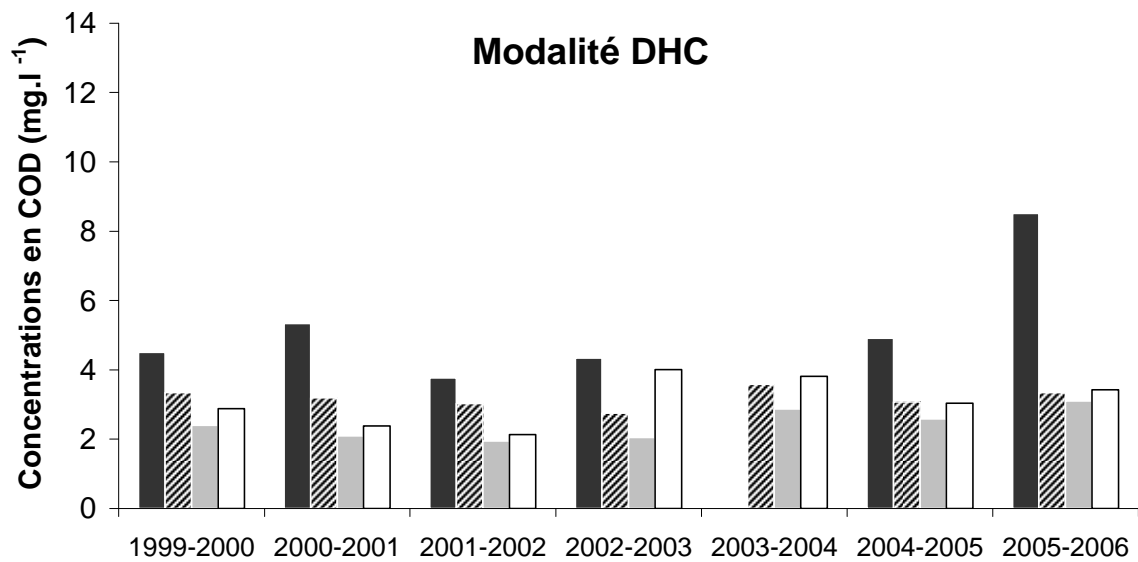
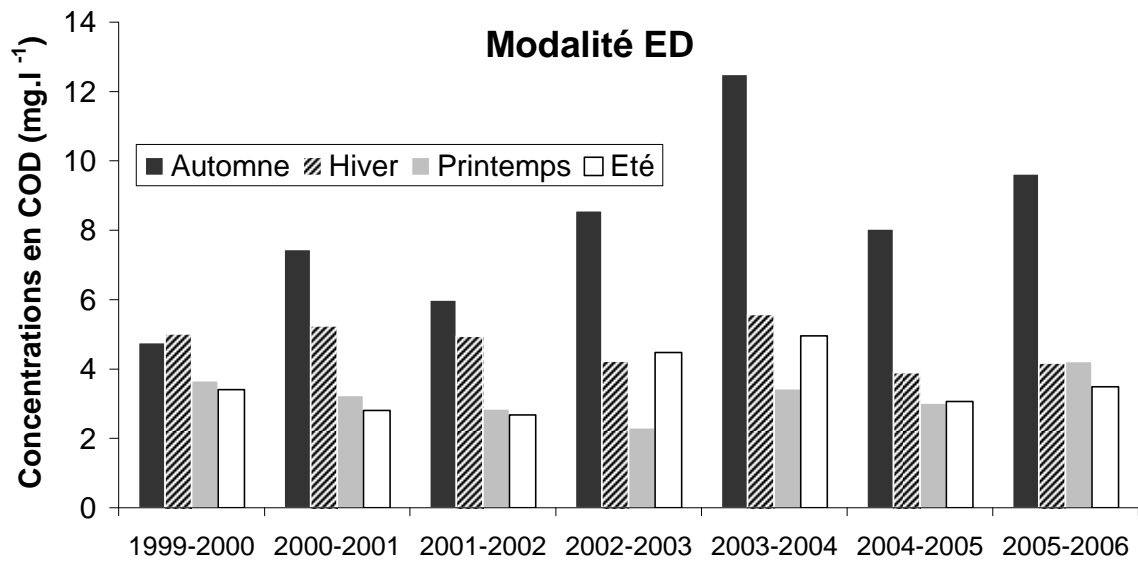


Figure IV.9 : Moyennes saisonnières des concentrations en COD pour les modalités ED, DHC, et DC.

3.4. Analyse qualitative des relations entre COD et hydro-climat

3.4.1. Relation entre concentrations en COD et débit

Lorsque toutes les concentrations journalières sont considérées, groupées par saisons, et comparées au débit de l'eau (figure IV.10), une forte dispersion en forme d'éventail des données est observée. Le tri des données par régime hydrologique n'améliore pas la situation à deux exceptions notables près:

1) la période estivale, pendant laquelle les concentrations en COD et les débits sont systématiquement corrélés négativement en période d'inter-crue (figure IV.11). Durant cette saison, les concentrations en COD hors crue sont comprises entre $1,4 \text{ mg.l}^{-1}$ et 6 mg.l^{-1} . Les débits sont faibles, variant de 0 à 58 l.s^{-1} .

2) toujours en période d'inter-crue nous observons une limite inférieure très bien définie de la population des points de printemps qui se prolonge relativement bien avec les points d'hiver. Si nous posons l'hypothèse que cette limite inférieure est représentative de la relation COD-débit définie par les écoulements de nappe, alors au cours de l'hiver et du printemps les concentrations en COD en période d'inter-crue ne cesse de diminuer à mesure que les débits diminuent.

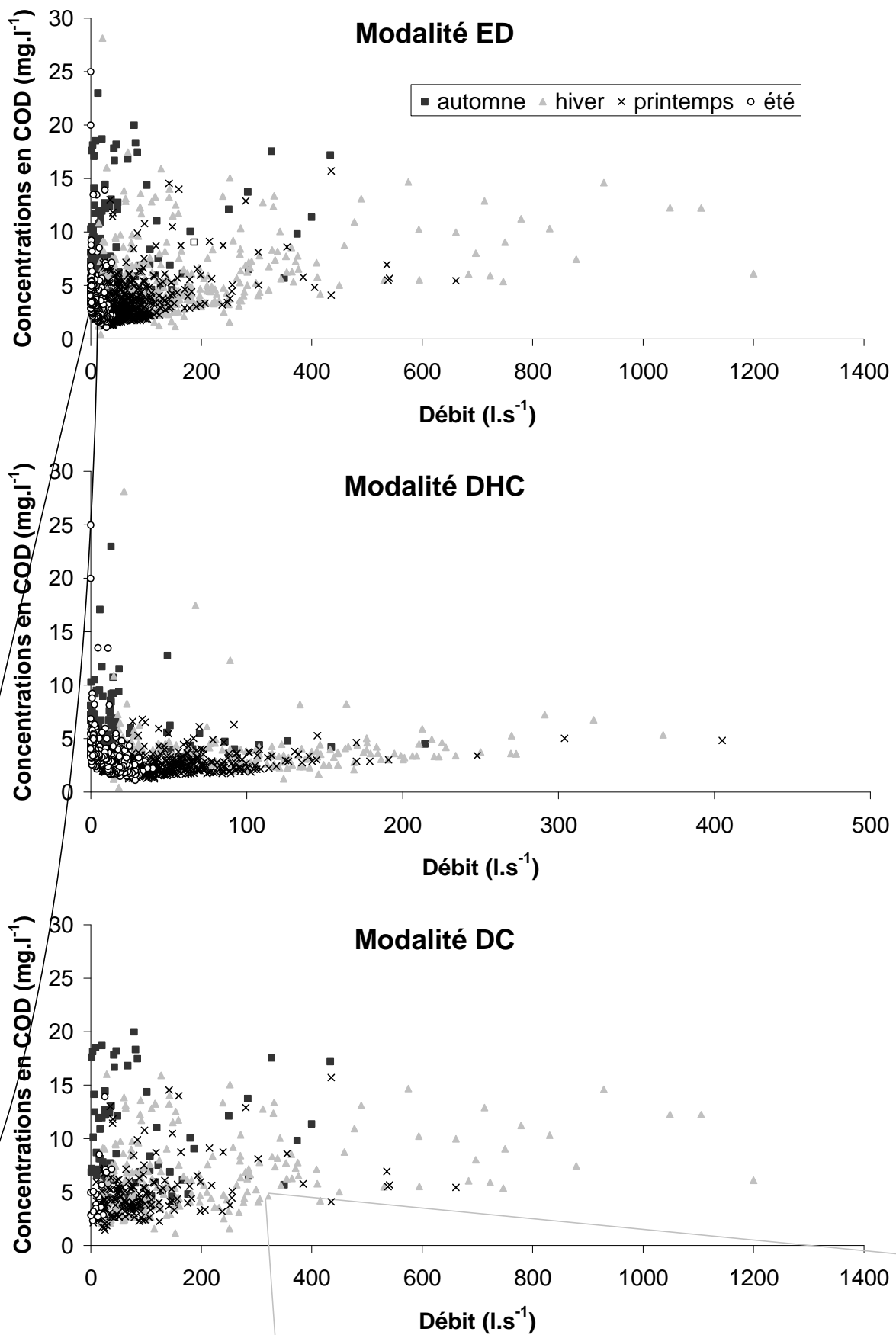


Figure IV.10 : Relation entre les concentrations en COD mesurées au cours d'eau et les débits.

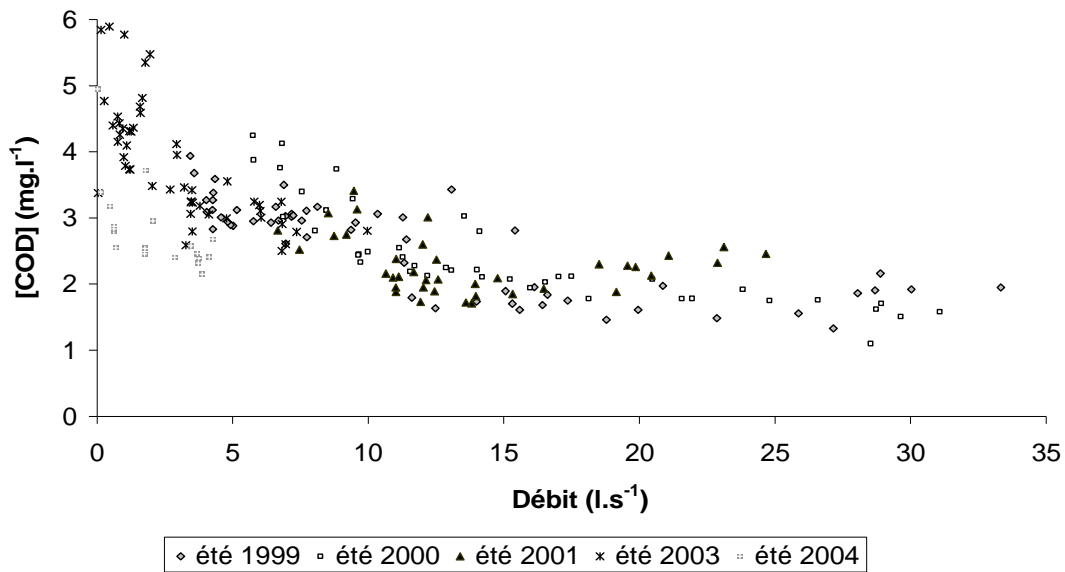


Figure IV.11 : Relation entre les concentrations journalières en COD en période d'inter-crue et les débits pendant la période estivale.

Nous avons reporté dans la figure IV.12 les moyennes saisonnières des concentrations en COD pour l'ensemble des données en fonction des débits. Les quatre groupes représentatifs des saisons sont clairement identifiables. L'été est caractérisé par de faibles concentrations moyennes comprises entre 2,5 et 5 mg.l⁻¹ et de faibles débits (0-20 l.s⁻¹). Certains automnes se situent également dans cette gamme de débits. Cependant les concentrations moyennes automnales en COD associées à ces points sont 2 à 3 fois plus élevées. L'automne est la saison pour laquelle les concentrations moyennes saisonnières en COD sont les plus fortes (jusqu'à 12,8 mg.l⁻¹) mais aussi où la variabilité inter-annuelle est la plus marquée: entre 6 et 12,8 mg.l⁻¹. Cette situation contraste avec l'hiver et le printemps, deux saisons pour lesquelles les concentrations moyennes varient peu d'une année sur l'autre (i.e. respectivement 4 à 5,9 mg.l⁻¹ et 2,2 à 4,2 mg.l⁻¹), alors que les débits connaissent des variations importantes (i.e. respectivement 25 à 320 l.s⁻¹ et 25 à 140 l.s⁻¹).

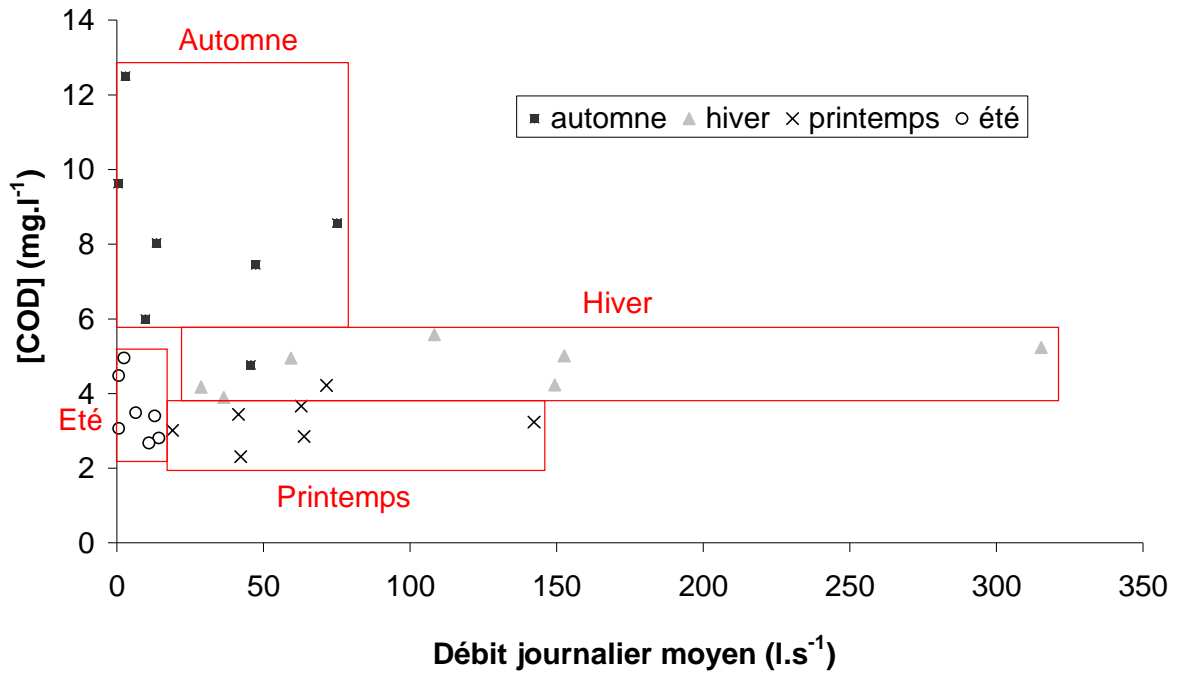


Figure IV.12 : Relations entre les concentrations moyennes saisonnières en COD et les débits moyens saisonniers.

3.4.2. Relation entre concentrations en COD hors-crue et niveau de nappe

Nous avons constaté qu'il existait un synchronisme en période de crue entre les concentrations en COD et les débits, synchronisme lié à l'apport à la rivière d'eau concentrée en COD en provenance des zones saturées (cf second chapitre de cette thèse). En enlevant les pics de concentrations en COD relatifs aux périodes de crue, nous allons donc éliminer la composante liée à cet apport et ainsi mieux faire émerger la composante nappe, composante dont nous allons pouvoir examiner la concentration en COD en relation avec les fluctuations du toit de la nappe. La figure IV.13 met en parallèle la dynamique des concentrations en COD à la rivière en période d'inter-crue avec celle de la nappe dans les zones de bas fond. La même dynamique saisonnière est répétée chaque année, à savoir (i) une remontée des concentrations lorsque la nappe quitte les horizons de surface (0-20 cm) et (ii) une diminution des concentrations pendant l'automne, l'hiver et le printemps en phase avec la phase de stagnation de la nappe à la surface du sol.

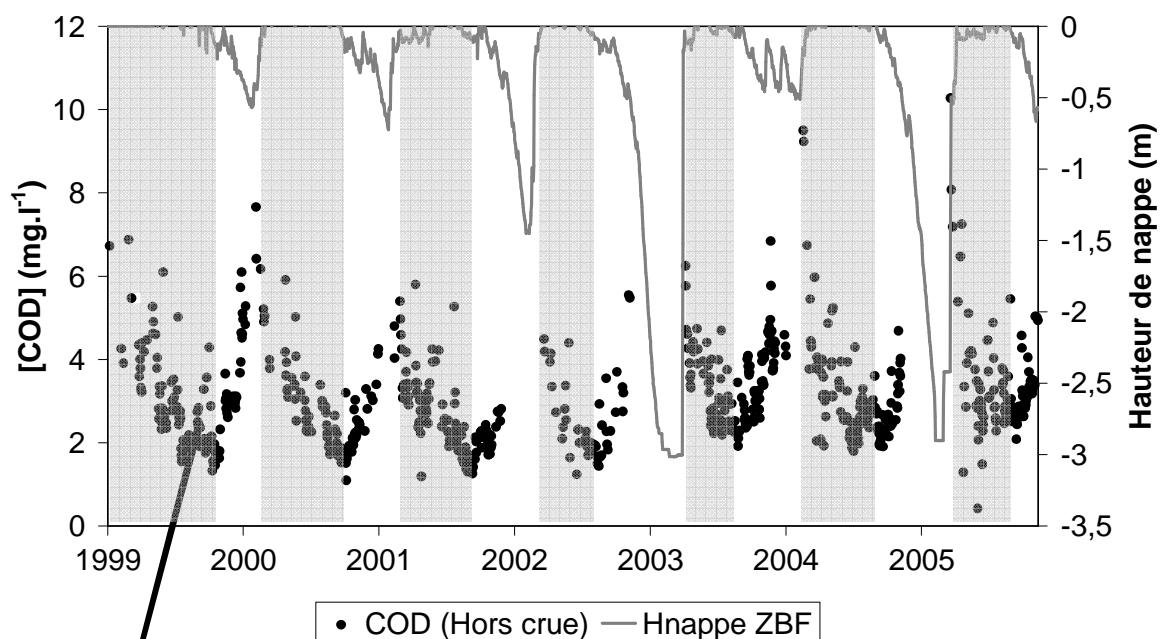


Figure IV.13 : Comparaison entre les variations du niveau de nappe dans les zones de bas fond (HnappeZBF) et les concentrations en COD au cours d'eau mesurées hors crue. Les zones grisées représentent les périodes de saturation des horizons de surface des zones de bas fonds. Nous considérons sur ce graphique des années hydrologiques.

3.4.3. Mise en évidence d'une relation entre les concentrations moyennes automnales en COD et les profondeurs estivales de nappe

Nous avons reporté dans la figure IV.14 les moyennes automnales des concentrations en COD en fonction de la profondeur atteinte par la nappe l'été précédent. La figure montre l'existence d'une corrélation linéaire négative ($r^2=0,85$) entre ces deux variables. Ainsi, plus le niveau de nappe précédent l'automne considéré a été bas, plus celui-ci montre une concentration moyenne en COD élevée. Par contre aucune corrélation n'a été observée entre la profondeur de nappe moyenne atteinte en été et les moyennes hivernales et printanières des concentrations en COD.

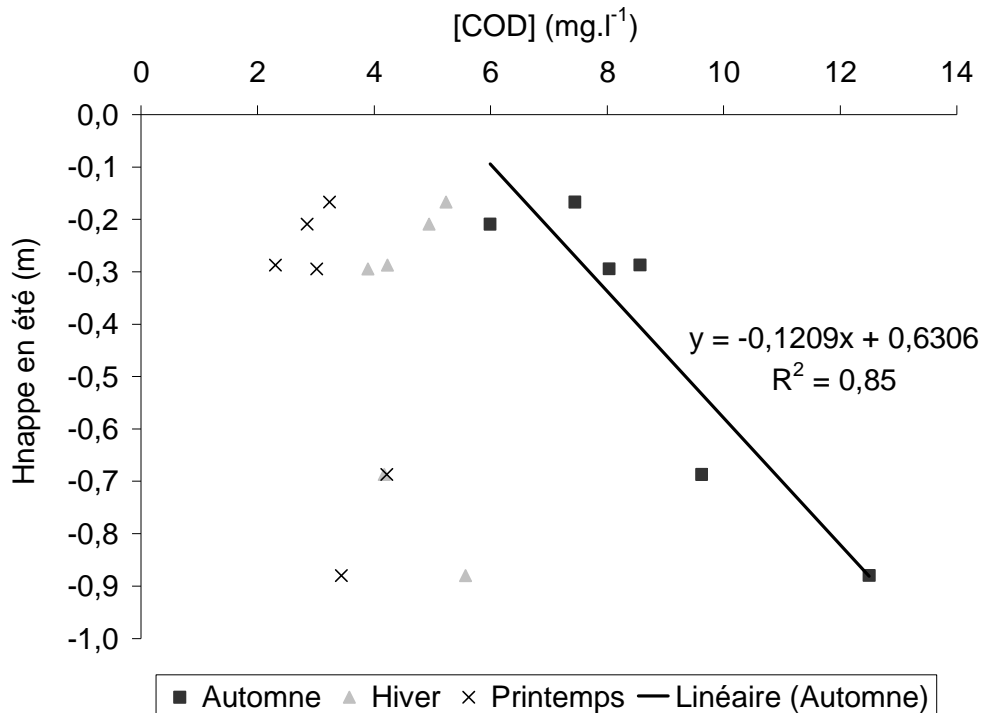


Figure IV.14 : moyenne automnale, hivernale et printanière des concentrations en COD mesurées en fonction du niveau de nappe moyen observé l'été précédent pour chacune des années hydrologiques suivies.

3.4.4. Relation entre la concentration en COD de l'eau du sol et la température du sol

Entre janvier et mai 2005 les concentrations en COD, moyennées entre 5 et 20 cm, ont variées entre 38 et 56 mg.l⁻¹. Comme le suggèrent de nombreux travaux (e.g Christ and David ; 1996), les variations de concentrations en COD dans l'eau du sol pourraient être contrôlées par les variations de température du sol. Les données acquises sur le site de Naizin-Kervidy en 2005 montrent que les variations de la concentration en COD enregistrée cette année là dans l'eau du sol corrént avec les fluctuations de température du sol mesurées cette même année à 50 cm (figure IV.15). Ainsi, la température du sol explique 95 % de la variance des concentrations en COD dans l'eau du sol mesurées entre 5 et 20 cm de profondeur. Comme le montre la figure IV.13, la nappe de versant saturait les horizons superficiels des sols des bas de versant à cette même époque. Ce résultat donne crédit à l'hypothèse suivant laquelle une élévation de la température du sol dans un contexte de saturation en eau prolongée de l'horizon organique du sol pourrait être de nature à favoriser la production de COD, ou du moins à stimuler le transfert de COD de la phase solide du sol vers sa solution.

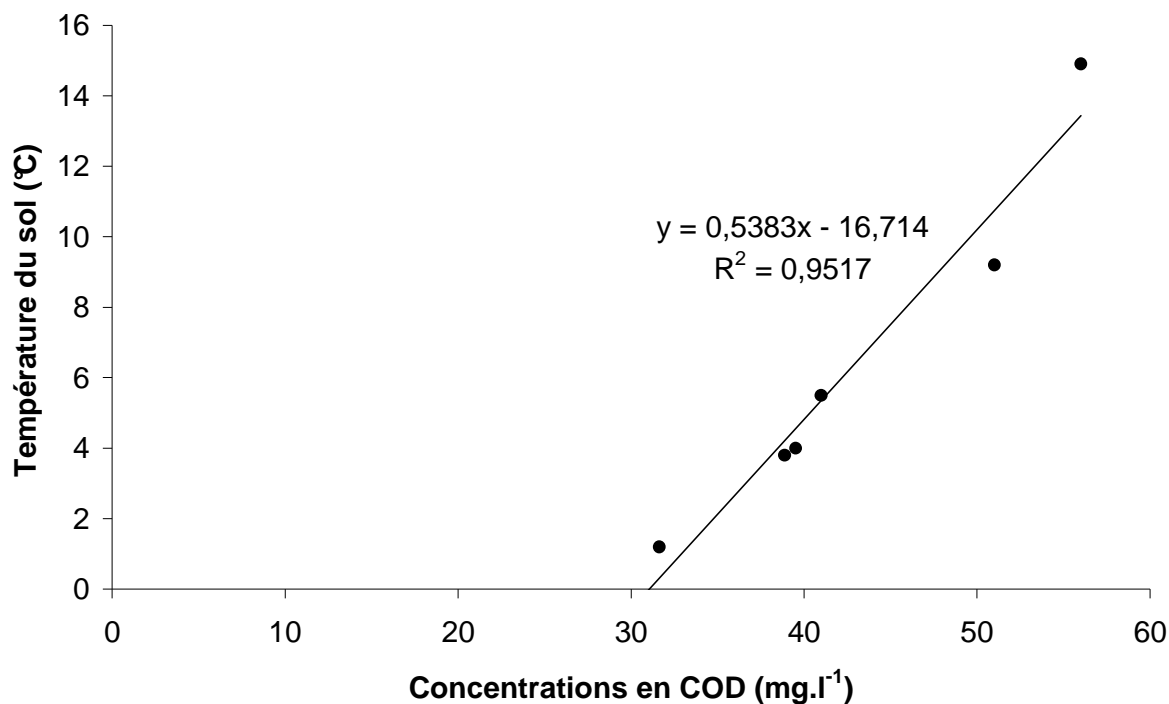


Figure IV.15 : Relation entre la concentration en COD dans le sol et la température du sol entre janvier et mai 2005.

3.5. Analyses statistiques des relations entre COD et hydro-climat

3.5.1. Régression linéaire (Spearman)

Nous avons comparé, à l'aide du coefficient de Spearman, l'ensemble des concentrations en COD mesurées au cours d'eau avec les 5 variables hydroclimatiques renseignées sur le bassin-versant de Kervidy-Naizin (débits, précipitations, hauteur de nappe en bas de versant, température du sol et de l'air). Les résultats sont présentés dans le Tableau 1.

D'un point de vue global, la variable hydro-climatique la mieux corrélée avec les concentrations en COD est la pluie. La pluie explique 44 % de la variance des concentrations en COD, toutes saisons confondues. A l'échelle saisonnière la pluie est aussi la variable hydro-climatique la mieux corrélée avec les concentrations en COD (41% de la variance expliquée en automne et 49% de la variance expliquée en hiver et au printemps), sauf en été (19% seulement de la variance expliquée). Nous notons aussi que pour l'hiver et le printemps la corrélation entre les débits et les concentrations en COD au cours d'eau est positive, elle est nulle en automne et qu'elle devient négative en été ($R_s = -0,56$).

Saison	Pluie (mm)	Debits (L.s ⁻¹)	T _{sol} à 10 cm	T _{sol} à 50 cm	T _{air} (°C)	H _{nappe} (m)
Total	0,44	0,15	-0,08	-0,01	-0,06	0,23
	<0,001 1626	<0,001 1625	<0,001 1626	0,589 1626	0,0094 1626	<0,001 1571
Automne	0,41	-0,04	0,25	0,23	0,24	-0,11
	<0,001 197	0,610 197	<0,001 197	0,0015 197	<0,001 197	0,133 176
Hiver	0,49	0,34	0,50	0,50	0,44	0,36
	<0,001 533	<0,001 532	<0,001 533	<0,001 533	<0,001 533	<0,001 501
Printemps	0,49	0,28	-0,13	-0,17	-0,10	0,46
	<0,001 568	<0,001 568	0,0026 568	<0,001 568	0,0155 568	<0,001 566
Été	0,19	-0,56	0,14	0,37	0,12	-0,35
	<0,001 328	<0,001 328	0,0105 328	<0,001 328	0,0350 328	<0,001 328

Tableau IV.1 : Résultats des tests effectués avec le coefficient de Spearman. La 1^{ère} ligne indique la valeur du coefficient de Spearman, la 2^{nde} la probabilité critique et la 3^{ème} le nombre de données inclus dans l'analyse.

3.5.2. Régression linéaire multiple ascendante

		Variables indépendantes			Critère de selection R ²
		Constante	Hnappe (m)	Pluie (mm)	
Modèle 1	Coef.	4,467	-2,949		0,71
	S	0,35	0,44		
	P		<0,001		
Modèle 2	Coef.	2,892	-2,849	0,667	0,79
	S	0,669	0,387	0,252	
	P		<0,001	0,017	

Tableau IV.2 : Résultats issus de l'analyse par régression multiple ascendante. Coef. est le facteur multiplicateur, s est l'écart type et p la probabilité critique.

Le contrôle du COD en été étant manifestement différent des autres saisons nous avons choisi de ne pas prendre en compte les moyennes saisonnières estivales des concentrations en COD dans cette analyse. La régression multiple ascendante appliquée sur des moyennes saisonnières a permis de montrer que les concentrations en COD au cours d'eau pouvaient être représentées par ordre d'importance par la hauteur de nappe moyenne dans la zone de bas fond et par les précipitations moyennes. Les coefficients de régression associés aux résultats de ces deux modèles sont respectivement de 0,71 et 0,79. La hauteur de nappe moyenne dans la zone de bas fond permet d'expliquer 71 % de la variabilité des moyennes saisonnières des concentrations en COD. L'introduction des précipitations moyennes dans le modèle accroît à 79 %. Ainsi la moyenne

saisonnaire des concentrations en COD pour l'automne, l'hiver et le printemps peut s'estimer à partir de l'équation suivante :

$$\text{COD}_{\text{saison}} = -2,849 * (\text{Hnappe}_{\text{saison}}) + 0,667 * (\text{Hpluie moyen}_{\text{saison}}) + 2,892$$

Avec

$\text{COD}_{\text{saison}}$: La concentration moyenne de la saison considérée (en mg.l^{-1})

$\text{Hnappe}_{\text{saison}}$: La hauteur de nappe moyenne dans la zone de bas fond de la saison considérée (en m)

$\text{Hpluie}_{\text{saison}}$: La pluie journalière moyenne de la saison considérée (en mm)

3.5.3. Résultats de l'ANOVA

Le Tableau 3 présente le pourcentage de variance des concentrations journalières en COD expliqué par les trois facteurs hydroclimatiques définis et testés (régime hydrologique, saison, climat). Par ordre d'importance les facteurs qui expliquent le plus la variance journalières des concentrations en COD sont le régime hydrologique, les saisons et finalement le climat. Ces variables expliquent respectivement 13, 10 et 1 % de la variance des concentrations journalières en COD. 65 % de la variance n'est pas expliquée par ces variables.

Variable	Moyenne arithmétique	Pourcentage de variance				
		Régime hydrologique	Saison	Climat	Interactions 2 à 2	Résidus
Concentrations en COD	4,3 mg.l^{-1}	13	10	1	1 (r :s)	65

Tableau IV.3 : Pourcentage de variance des concentrations en COD expliquée par les facteurs climat, saison et régime hydrologique.

L'effet individuel de chacun des facteurs sur les concentrations en COD est illustré par la figure IV.16. La moyenne arithmétique des concentrations en COD sur la période d'étude est de $4,3 \text{ mg.l}^{-1}$. On constate que les saisons, les crues et les années influencent significativement la variabilité des concentrations en COD. D'un point de vue saisonnier l'automne influence positivement la variabilité des concentrations en COD ($+2 \text{ mg.l}^{-1}$) par rapport à la valeur moyenne. L'hiver influence peu la variabilité des concentrations en COD alors que le printemps et l'été l'influence négativement (respectivement pour ces saisons $0,01$, $-1,2$ et $-0,8 \text{ mg.l}^{-1}$).

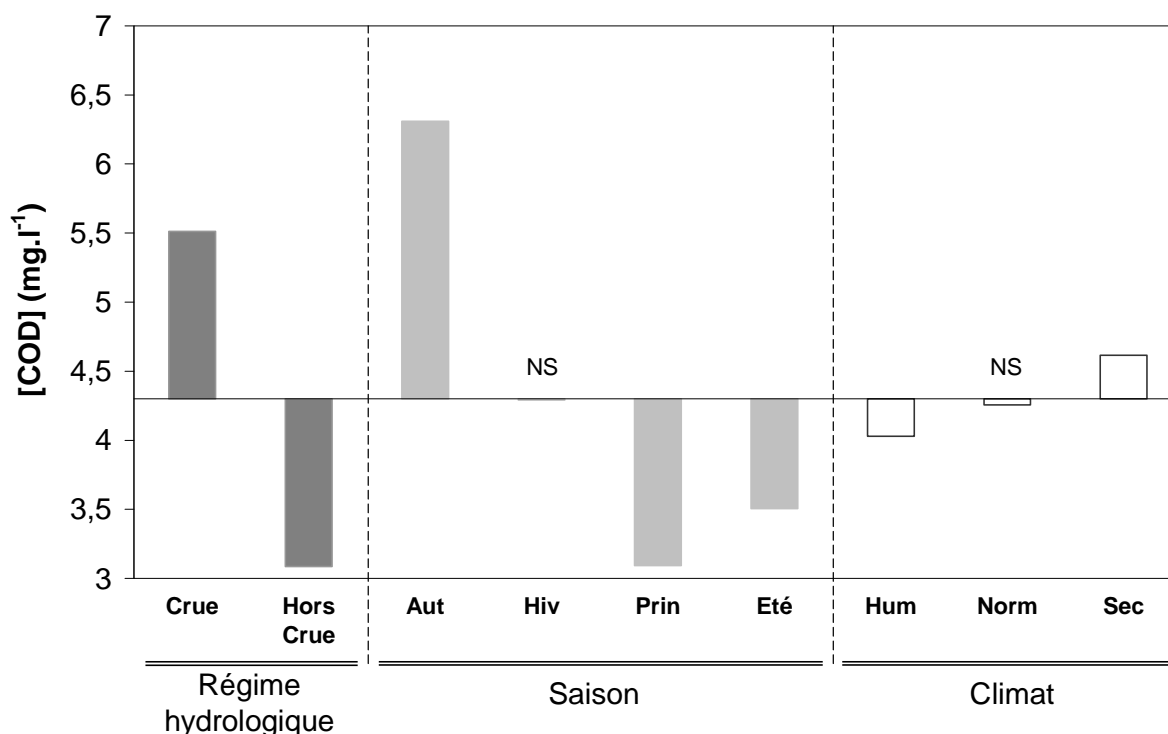


Figure IV.16 : Effet des modalités de chacun des facteurs (climat, saison et régime hydrologique) sur les concentrations en COD. L'abréviation NS signifie « non significatif ».

Le facteur climat se décline en trois modalités. Par rapport à la moyenne arithmétique des concentrations en COD, les années humides influencent négativement la variabilité des concentrations en COD alors que pour des années sèches cette influence est positive. Les années dites normales n'ont pas d'impact sur la variabilité des concentrations en COD. Selon certains auteurs, plus l'apport en eau dans le bassin versant est important, et plus le temps de contact moyen entre l'eau de percolation et le sol diminue et plus les concentrations en COD au cours d'eau sont faibles (Mulholland et Hill, 1997; Qualls et al., 2002). C'est peut-être cet effet que traduit le décalage en négatif des concentrations moyennes calculées pour les années humides.

Cependant, à l'échelle journalière, on constate qu'en moyenne les jours en crue (c'est-à-dire "humide") influence positivement la variabilité des concentrations en COD (+1,16 mg.l⁻¹ par rapport à la valeur moyenne arithmétique calculée sur la période 1999-2006). Comme nous l'avons déjà montré dans cette étude (voir Chapitre III de la thèse) et comme la littérature le montre, une augmentation des débits entraîne généralement une augmentation des concentrations en COD. Il est donc normal que les jours de crue influence positivement la moyenne des concentrations en COD.

Les résultats obtenus sur les relations entre teneurs entre COD et climat, d'une part, et COD et régime hydrologique, d'autre part, peuvent paraître contradictoires. En effet, si la modalité crue influence positivement les concentrations en COD, on pourrait s'attendre à ce que la modalité année humide en fasse de-même, les écoulements étant globalement plus près de l'horizon organique des sols ces années-là que des années comparativement plus sèches; or, ce n'est pas le cas. Deux hypothèses peuvent expliquer cette contradiction: i) soit le critère utilisé pour séparer les 3 modalités du facteur climat n'est pas pertinent (i.e., la lame d'eau annuelle n'est pas un bon indicateur du

nombre d'épisodes de crue); ii) soit les flux d'eau importants qui traversent les horizons organiques du sol lors des années humides conduisent à un épuisement progressif du stock de COD potentiellement transportable, d'où des concentrations moyennes en COD au final relativement plus faibles les années humides que lors des années sèches. Dans ce deuxième cas, les concentrations en crue même "affaiblie" restent néanmoins toujours supérieures aux concentrations hors-crue. D'où, l'apparente contradiction entre les tris suivant les modalités "climat" et "régime hydrologique".

4. Discussion

La forte variabilité des précipitations, et par voie de conséquence des débits et des hauteurs de nappe, enregistrée lors des 7 années de suivis sur lesquelles s'appuient cette étude ne semble pas avoir d'effet sur les concentrations moyennes annuelles en COD. Les raisons exactes de cette absence d'effet, et les conclusions que l'on peut tirer de ce résultat eu égard au débat qui agite la communauté scientifique quant au rôle du climat sur les tendances long-terme en COD seront discutées dans le chapitre suivant. Un des arguments avancés dans ce chapitre pour expliquer ce comportement repose sur l'effet transitoire des facteurs hydro-climatiques sur les concentrations en COD. Ce sont ces observations et conclusions qui nous ont conduit à aborder l'étude des variations des concentrations en COD au cours d'eau sur une base saisonnière, étude que nous avons décidé de placer dans ce mémoire entre l'étude des variations à l'échelle de la crue (journée) et l'étude des variations aux échelles inter-annuelles, pour conserver une progression dans le pas de temps d'investigation des causes des variations de concentration en COD à l'exutoire du bassin-versant de Kervidy-Naizin.

Dans la partie résultat de ce chapitre, l'analyse saisonnière nous a permis de montrer que les concentrations moyennes en COD variaient fortement à l'échelle des saisons, et ce de manière relativement indépendante des variations de débit. Les moyennes saisonnières des concentrations en COD sont ainsi deux fois plus élevées en automne qu'au printemps pour des débits saisonniers équivalents (Figures IV. 10 et IV.12). Par ailleurs, l'hiver, caractérisé par les débits les plus forts, montre des concentrations moyennes en COD intermédiaires entre l'automne et le printemps. Cette analyse nous a également permis de mettre en exergue le cas particulier de l'été, saison au cours de laquelle une relation est observée entre débit et concentration, mais de nature négative (tableau 1). Enfin, autre résultat important, une corrélation positive est apparue entre la teneur moyenne automnale en COD et l'amplitude du retrait de la nappe l'été précédent. Ces différents résultats justifient l'intérêt d'un découpage saisonnier pour l'analyse des variations des concentrations en COD, intérêt confirmé par les résultats de l'analyse des variances.

A partir de ces résultats, plusieurs questions surgissent:

- 1) Quelle est la cause et les facteurs de contrôle des pics automnaux de COD?
- 2) Quelle est la cause et la signification de la corrélation négative observée systématiquement chaque été entre débits et concentrations en COD?

3) Plus globalement, comment s'expriment les variations de l'hydro-climat sur les concentrations saisonnières en COD

4.1. Origine et signification des pics automnaux de COD

De nombreuses études supportent l'idée qu'une grande partie du COD transporté des sols vers les cours d'eau lors d'une année hydrologique est produit pendant l'étiage précédent (Mitchell et McDonald, 1992; Tipping et al, 1999), expliquant les fortes concentrations produites lors de la reprise automnale des écoulements. Les données acquises sur le bassin-versant de Kervidy-Naizin ne dérogent pas à cette dernière règle, l'automne étant, sur ce bassin, la saison présentant les plus fortes concentrations moyennes en COD. En outre, une corrélation statistiquement significative est observée entre la concentration automnale moyenne et la profondeur atteinte par la nappe l'été précédent. Deux hypothèses sont cependant à considérer avant de conclure à un flush de COD allochtone produit pendant l'été:

- Soit les fortes concentrations automnales sont dues à la remise en suspension de COD autochtone accumulé dans la rivière pendant la période estivale. Auquel cas, le niveau de nappe moyen en été serait représentatif de la durée pendant laquelle le ruisseau a tari l'été, une profondeur d'enfouissement importante de la nappe permettant une durée de tarissement importante du ruisseau, et donc l'accumulation de quantités importantes de dépôts organiques dans son lit;
- Soit les fortes concentrations automnales sont dues à des apports allochtones de COD. Auquel cas, le niveau de nappe moyen en été serait représentatif de la quantité de COD produite en été au niveau du sol, celle-ci étant d'autant plus grande que le niveau moyen de la nappe est bas.

Meyer et al. (1994) ont étudié l'impact des dépôts organiques d'origine végétale (bois, feuilles, graines, etc) au cours d'eau sur les concentrations en COD mesurées dans un bassin versant forestier (cours d'eau de premier ordre). Ces auteurs ont comparé les concentrations en COD mesurées à l'exutoire de deux cours d'eau similaires, l'un témoin et recevant des dépôts organiques, l'autre expérimental et ne recevant pas ce type de dépôt. Les résultats ont montré que la différence de concentration en COD n'excédait pas 1 mg.l^{-1} . Ce résultat suggère que la première hypothèse ne peut pas expliquer la forte variabilité des concentrations automnales en COD. Ce chiffre est très inférieur au 6 mg.l^{-1} de différence enregistrée ici entre les automnes peu, et très exportateurs de COD. Sur cette base, nous rejetons donc l'hypothèse d'une origine autochtone du COD produisant les pics automnaux de concentration en COD à l'exutoire du bassin versant de Kervidy-Naizin.

L'origine du COD créant ces pics est donc très vraisemblablement à rechercher au niveau du sol. Un facteur souvent rapporté dans la littérature comme susceptible de générer des fortes concentrations de COD au niveau du sol fin d'été et donc de déclencher des pics de COD dans les rivières lors de la reprise des écoulements automnaux est la température. En effet, plusieurs études réalisées à la fois sur site et dans des expérimentations en laboratoire font état d'une relation positive

entre la production de COD dans les sols et la température (voir revue dans Kalbitz et al., 2000). Les suivis effectués sur le bassin-versant de Kervidy-Naizin en 2005 donne de l'argument à un contrôle positif de la production de COD par la température (figure IV.15). Cependant, le rôle de la température sur les fortes concentrations automnales de COD enregistrées à l'exutoire du bassin versant de Kervidy-Naizin apparaît secondaire. En effet, aucune corrélation n'est observée entre la concentration moyenne en COD de l'automne et la température moyenne au niveau du sol de l'été précédent (figure IV.17).

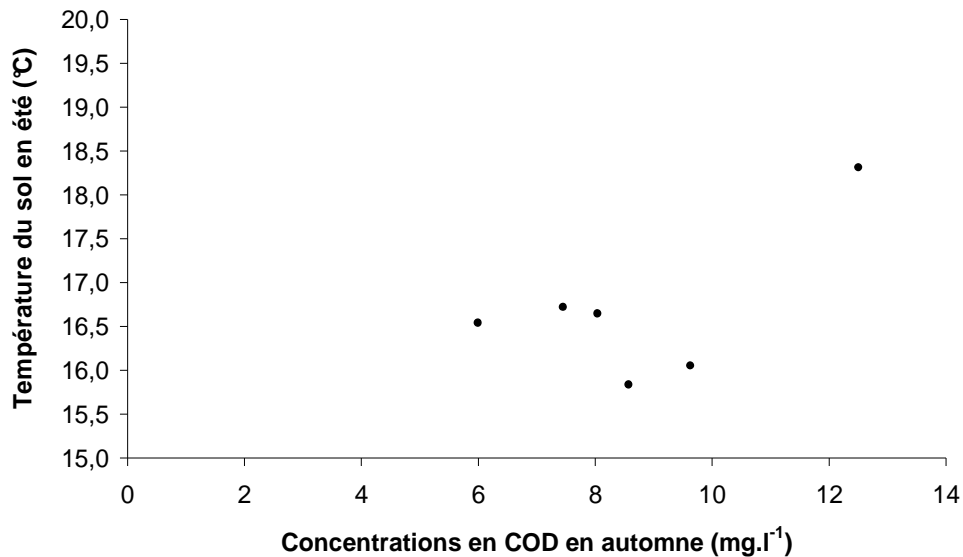


Figure IV.17 : moyenne automnale des concentrations en COD mesurées en fonction de la température du sol à 50 cm observée l'été précédent pour chacune des années hydrologiques suivies.

En outre, l'automne 2003 qui suit l'été caniculaire de 2003 (température moyenne du sol à 50 cm de 18,3 °C, contre 16,5 °C en moyenne pour l'ensemble des étés de la période d'étude), ne semble pas influencer la relation entre la profondeur de nappe moyenne en été et les concentrations moyennes de COD en automne.

Reste donc l'hypothèse d'un contrôle de la hauteur estivale de nappe sur le stock de COD disponible au niveau du sol à l'automne. La profondeur de nappe étant proportionnelle au temps que la nappe a passé sous l'horizon de surface, il est très difficile de savoir si c'est l'augmentation de l'épaisseur de zone d'oxygénation du sol qui est le moteur comme suggéré par certains auteurs (Christ and David, 1996 ; Gödde et al., 1996), ou si c'est le temps d'aération de l'horizon organique du sol qui est le facteur clé, via un contrôle sur vitesse de décomposition ou sur la quantité de biomasse microbienne du sol (voir revue dans Kalbitz, 2000). Cependant, la très faible épaisseur de l'horizon organique du sol dans les zones de bas-fond du bassin versant de Kervidy-Naizin (moins de 40 cm), couplées aux très faibles teneurs en carbone organique des horizons sous-jacents, militent plus pour un contrôle de la durée d'aération que pour un contrôle véritablement de la profondeur d'enfouissement de la nappe. Par contre, l'effet de la profondeur estivale de la nappe semble temporaire sans doute parce que le surplus de COD produit par cet effet est faible. En effet, hormis pour la période automnale, les moyennes saisonnières des concentrations en COD en hiver et au

printemps varient peu. Les moyennes saisonnières des concentrations en COD sont respectivement pour ces trois saisons de $8,1 \pm 2,5 \text{ mg.l}^{-1}$, $4,7 \pm 0,6 \text{ mg.l}^{-1}$ et $3,2 \pm 0,6 \text{ mg.l}^{-1}$ alors que les conditions hydro-climatiques de ces dernières années ont connu une variabilité très importante. De plus nous n'avons pas trouvé de corrélation entre les niveaux de nappe moyens estivaux et les concentrations en COD moyennes hivernales et printanières.

Un des résultats importants qui émerge de l'analyse saisonnière des concentrations en COD est donc l'émergence d'un contrôle de l'hydro-climat estival sur les teneurs en COD de la rivière à l'exutoire du bassin versant de Kervidy-Naizin, mais dont l'effet est transitoire puisque ne concernant que la période automnale. Comme le suggère Kalbitz et al. (2000), la source du surplus de COD transféré en automne du fait de d'une aération prolongée de l'horizon organique du sol pourrait être la biomasse microbienne aérobie de l'été et/ou ses produits de dégradation. Le fait que les variations de taille de cette source n'impacte que la période automnale suggère la présence d'une autre source de COD allochtone en hiver et au printemps. Il est possible que cette autre source corresponde au fond humique "ancien" du sol. Les données disponibles dans ce travail ne nous permettent cependant pas de conclure définitivement à l'existence de deux sources allochtones de COD dans le bassin-versant de Kervidy Naizin. Seules une caractérisation chimique fine de l'évolution dans le temps de la composition chimique du COD est de nature à démontrer cette présence.

Passé les pics automnaux de COD, les concentrations en COD ne cessent de diminuer jusqu'au printemps: la concentration moyenne passe de $8,1 \text{ mg.l}^{-1}$ en automne à $4,7 \text{ mg.l}^{-1}$ en hiver puis $3,2 \text{ mg.l}^{-1}$ au printemps. Les suivis de nappe montrent que cette diminution correspond avec l'émergence de la nappe dans les horizons superficiels des sols des zones de bas-fond. Deux hypothèses peuvent expliquer ce comportement: (i) soit la production de COD s'arrête une fois les horizons organiques du sol deviennent saturés en eau; (ii) soit l'exportation de COD prend alors le pas sur la production. Dans l'une et l'autre de ces hypothèses, le lessivage répété des horizons superficiels des sols au cours de l'automne, de l'hiver et du printemps auraient comme conséquence de réduire les quantités de COD exportable, expliquant la baisse des concentrations. En fait, au-delà de certains seuils de contenu en eau du sol, l'activité microbienne ralentit et la production de COD s'en trouve considérablement réduite. Quoiqu'il en soit, l'hypothèse d'un stock limité de COD en début d'automne, ne se régénérant pas ou peu pendant l'hiver et le printemps expliquerait pourquoi les années humides ont une influence négative sur les concentrations en COD. Cette hypothèse d'épuisement fera l'objet d'un test à travers le couplage d'un module COD et d'un modèle hydrologique dans le dernier chapitre de cette thèse consacrée à la modélisation.

4.2. Origine et signification des corrélations estivales négatives entre COD et débits: mise en évidence d'une contribution autochtone de COD

Le suivi des hauteurs de nappe dans la zone de bas fond indiquent qu'en été les écoulements de surface sont faibles, voir même inexistant, en période hors crue. Les réservoirs contributeurs de

COD allochtone à la rivière – i.e. les horizons organiques les plus superficiels des sols – sont donc déconnectés de la rivière. Seuls, les écoulements provenant de la nappe profonde des versants contribuent à alimenter le cours d'eau à ces moments. Or, nous avons pu constater que la teneur en COD de l'eau du sol en dessous de 40 cm est proche de 1 mg.l^{-1} (figure IV.2). On devrait donc s'attendre à observer en été une diminution des teneurs en COD à l'exutoire; or, c'est l'inverse qui est observé (figure IV.11). L'augmentation constatée des teneurs en COD en été lorsque les débits diminuent laissent à penser qu'une source de COD interne au cours d'eau est alors activée. Il est probable que cette source résulte des développements de micro- et de macrophytes générés par la baisse des débits et l'élévation de la lumière et des températures (eau et air). De fait, des développements de macrophytes sont observés dans le ruisseau en été, nourris par la richesse de celui-ci en nitrate (80 mg.l^{-1} , en moyenne).

4.2.1. Quantification de la production autochtone

Nous allons, dans ce paragraphe, quantifier les apports engendrés par cette production autochtone. Pour cela, nous allons considérer que l'essentiel de l'eau du cours d'eau provient des horizons intermédiaire et profond de l'aquifère. Les teneurs en COD de ces deux réservoirs seront considérées constantes dans le temps et égales à 1 mg.l^{-1} . Connaissant les concentrations en COD dans le cours d'eau et les débits, nous pouvons alors, à l'aide d'un simple bilan de masse, quantifier la production autochtone telle que :

$$Q_{riv} \times [COD]_{riv} = Q_{riv} \times [COD]_{(vers+prof)} + Q_{autoch}^m \quad \text{Equation (1)}$$

avec Q_{riv} le débit à la rivière [l.j^{-1}], $[COD]_{riv}$ la concentration en COD au cours d'eau [kg.l^{-1}], $[COD]_{(vers+prof)}$ la concentration en COD du système (eau profonde, eau de versant) [kg.l^{-1}] et Q_{autoch}^m la production autochtone [kg.j^{-1}].

La figure IV.17 illustre les pourcentages respectifs de COD autochtones et allochtones présent en été dans le ruisseau de Kervidy-Naizin. La figure montre que la part de COD autochtone ne cesse de croître du début juin à la fin août, avant le tarissement du ruisseau. En fin de période, la proportion de COD autochtone représente environ 80% du COD total, quelque soit sa part en début de période. Les apports autochtones estimés représentent une contribution journalière moyenne de 2,5 kg de COD à la rivière. Ceci représente une contribution spécifique journalière de $3 \text{ g.C.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$. Ce chiffre est dans la gamme des chiffres publiés par Wiley et al. (1990) pour des cours d'eau d'ordre 1 drainant respectivement des surfaces d'environ 7 km^2 et 21 km^2 , fortement influencées par l'agriculture (production autochtone estivale allant de $1,9$ à $10 \text{ g.C.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ suivant les cours d'eau).

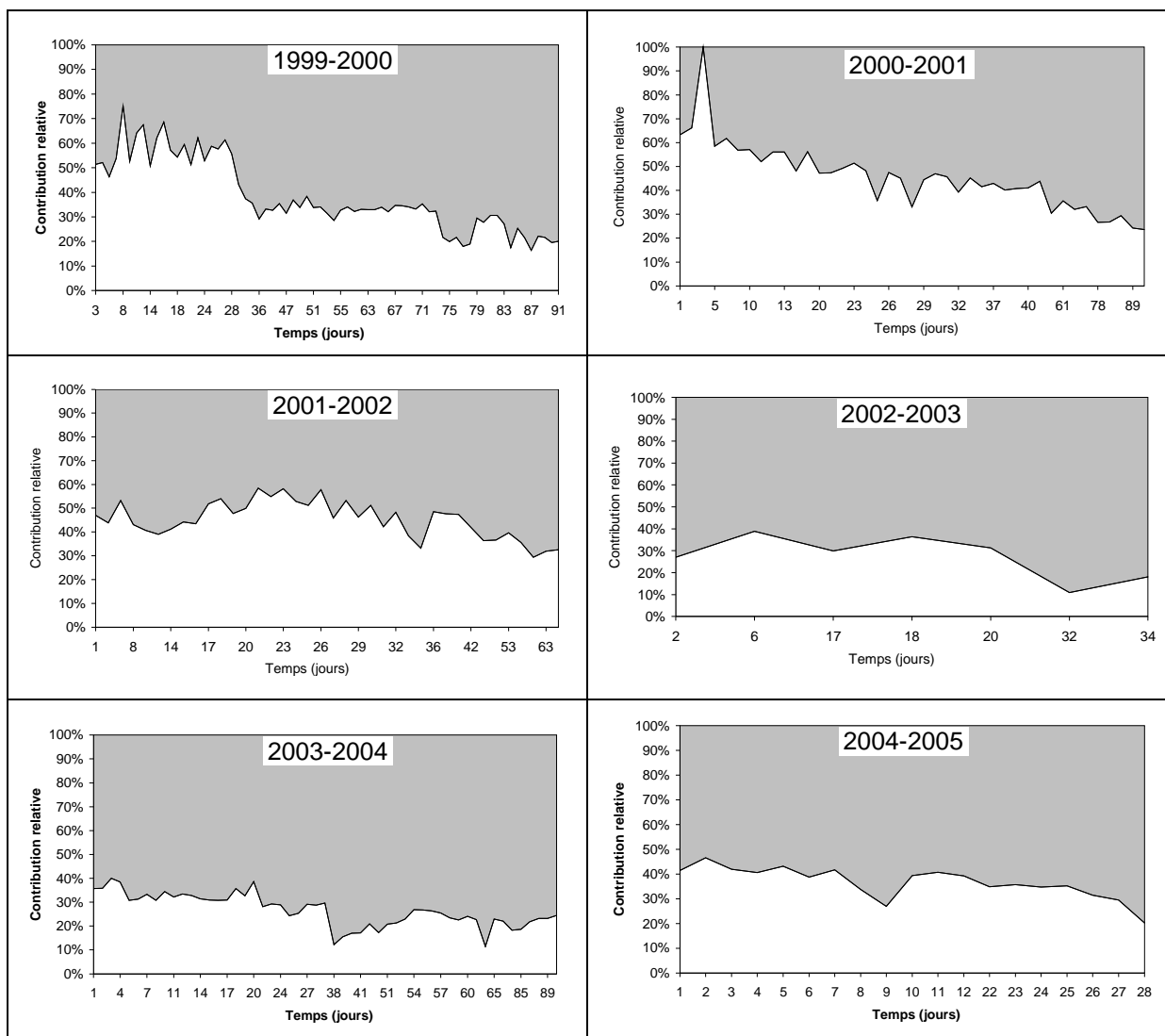


Figure IV.18 : Contribution relative des apports allochtones et des apports liés à la production autochtone au cours d'eau pendant la période estivale. L'axe des abscisses débute au 1^{er} Juin. Les années considérées sont des années hydrologiques. La part de la production autochtone est représentée par la partie grisée.

5. Conclusion

Dans les petits bassins versants, la variabilité saisonnière des conditions hydro-climatiques influence fortement la production de COD au niveau du sol et son transport vers le cours d'eau (Thurman, 1985 ; Perdue and Gjessing, 1980 ; Hope et al., 1994 ; Laudon et al., 2004). De plus, une composante autochtone liée au développement de micro et de macro-phytes peut se superposer aux apports de COD allochtone en été (Wiley et al.; 1990). Comprendre comment la variabilité de l'hydro-climat influence la taille des stocks de COD mobilisables au niveau du sol et leur transport vers le cours d'eau nécessite donc d'aborder l'étude des variations des concentrations en COD sur une base saisonnière. Cette même nécessité surgit si l'on veut identifier et quantifier les composantes autochtones estivales.

L'analyse saisonnières couplées des chroniques de concentrations en COD et des chroniques hydro-climatiques disponibles sur le bassin versant de Kervidy-Naizin a permis de démontrer l'existence d'une dynamique saisonnière des concentrations marquée par maximums en automne, des décroissances de l'automne au printemps, et des remontées en été. Les remontées estivales sont clairement le fait d'une production de COD interne au cours d'eau que nous avons pu quantifier. Les fortes concentrations observées en automne sont interprétées comme résultant du lessivage d'une fraction de COD produite en été dans les horizons organiques superficiels des sols des zones de bas fond. La production de cette fraction estivale de COD est clairement sous la dépendance de la profondeur de nappe, sa taille augmentant avec la profondeur d'enfouissement estivale de la nappe. Très vraisemblablement le moteur "réel" de production de cette fraction est la durée d'oxygénation de l'horizon superficiel du sol, laquelle croit avec la profondeur d'enfouissement de la nappe. La source exacte de cette fraction de COD produite en été n'est pas connue avec précision. L'examen des concentrations moyennes hivernales et printanières et de leur variabilité inter-annuelle démontre que le surplus de COD produit lors des étés secs est entièrement lessivé à la fin de l'automne et n'influence aucunement la dynamique hivernale et printanière du COD. Il s'agit donc d'un effet transitoire, limité à la seule saison automnale.

L'analyse des concentrations moyennes hivernales et printanières et de leur relation avec les hauteurs de nappe et les débits fait apparaître une diminution progressive et continue des concentrations en phase avec la stagnation de la nappe dans les horizons organiques du sol. L'homogénéité des comportements d'une année à l'autre laisse à penser que la source du COD est différente de la source automnale. L'hypothèse que nous formulons est que la source hivernale et printanière du COD est le fond humique "ancien" (ancien en opposition à estival) des horizons supérieurs des sols des zones de bas fond. Concernant la diminution hiver-printemps des concentrations moyennes en COD, deux hypothèses sont proposées :

- soit la saturation en eau des horizons sources finit par inhiber la production de cette fraction de COD;
- soit l'exportation de COD prend le pas sur la production du fait des flux d'eau important traversant ces horizons l'hiver.

L'hypothèse d'épuisement de ce second stock de COD, soit par inhibition de sa production soit par son lessivage accéléré, fera l'objet d'un test à travers le couplage d'un module COD et d'un modèle hydrologique dans le dernier chapitre de cette thèse consacré à la modélisation.

Chapitre V : Effect of climate variations on DOC concentrations in a temperate headwater catchment

Chapitre V : Effect of climate variations on DOC concentrations in a temperate headwater catchment²

MOREL, B.¹, DURAND, P.¹, GRUAU, G.², JAFFREZIC, A.¹ & MOLENAT, J.¹

¹UMR Sol Agronomie Spatialisation INRA Agrocampus, 65 rue de Saint Briec, 35042 Rennes Cedex, France.

²CAREN, UMR 6118 Géosciences Rennes, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cedex, France.

Abstract. Long-term DOC increases have been reported for rivers from Europe and North America. Changes in climatic and/or hydrological parameters (i.e. soil and atmospheric temperature, water table depth, rainfall amount, stream discharge) have been invoked to explain such trends. However, this possible linkage between DOC trends and climatic/hydrological factors is mainly deduced from laboratory experiments which showed that increasing temperature or/and decreasing soil moisture could enhance DOC production in soils. Actually, no studies have confronted long-term DOC time series with long-term time-series of temperature, water table depth and rainfall variations. In this study, we compare long-term (7 years), high frequency (daily) time-series of DOC, temperature, rainfall, stream discharge, and water table height at one headwater catchment in western France, which allow such a direct thorough evaluation of the role of climatic/hydrological pfactors on DOC trends to be made. The data are particularly relevant to shed light on this role since the monitored period (1999-2006) experienced extreme climatic and hydrological fluctuations, with the occurrence of exceptionally dry/warm and wet years. On average, annual DOC concentrations were constant and equal to 5.7 mg.l⁻¹, despite considerable variations in soil and air temperatures and water table depth. In particular, no effect is detected after the summer 2003 during which the summer soil temperature reached a maximum value of 25°C (against 20°C on av erage). Water discharge, rainfall amount and water table depth have been evaluated using the Seasonal Kendall Test method, in which changes are expressed as median annual changes. The data show a significant decrease in (i) water table depth (ii) rainfall amount, (iii) and stream discharge over the study period. For example, maximum summer water table depth in wetland areas deepened from -1m in 1999 to -3 m in 2005. Similarly, water discharge decreased annually by ca. 5% over the study period. However, nor the deepening of the water table neither the decrease in water discharge seems to have had any effects on the annual mean DOC concentration. As a whole, the data presented in this study do not support the conclusion that climatic evolutions such as temperature increase or/and decrease in water table depth and rainfall amount could explain why are the DOC content of many rivers worldwide increasing. Climatic factors

² *Ce chapitre est présenté sous la forme d'un article et soumis à Biogeochemistry.*

may play a role in the observed DOC trends but this role likely occurs with interaction with others, yet unidentified, factors.

1. Introduction

Many rivers from Europe and North America have been shown to experience long-term increase of their DOC content (e.g. Monteith and Evans, 2000; Freeman et al., 2001b; Worrall et al., 2003; Evans et al., 2005; Jardé et al., 2007). Among the various drivers that could explain this evolution, climatic and hydrological changes are two frequently cited drivers. Freeman et al. 2001, for example, have associated observed increases in DOC with rising temperatures in previous decades. Worrall et al. (2004), on the other hand, pointed out that the drainage of peatlands in the post war period resulted in a drawdown of the water table which might have stimulated the aerobic production of DOC in these organic-rich systems thereby increasing the DOC concentration of rivers draining peatland-rich areas. In fact, several experimental assays conducted in the laboratory have shown a positive influence of both temperature and decreased soil moisture on the production of DOC (Tipping et al., 1999; Freeman et al., 2001; Christ and David, 1996; Andersson et al., 2000; Moore and Dalva, 2001; Fenner, 2002).

However, the hypothesis that temperature and soil moisture changes could be the drivers of the observed increases in DOC trends is not universally accepted. Opinions on the role of the water table depth dynamic on DOC production are divergent. While results reported by Tipping et al. (1999) showed that the process of water table drawdown should increase the production of DOC, results published later by Freeman et al. (2004) and Blodau et al. (2004) showed the opposite effect or no effect at all. However, it is reasonable to assume that hydrological conditions affect the dynamic of DOC through different ways. For example, some studies invoke a change in water-flow pathways (Pastor et al., 2003). Indeed, increasing rainfall could increase the amount of water that flows through the superficial organic rich horizons of the soil and thus increase the amount of DOC in stream. Others found that increasing the frequency of dry-wet cycles could stimulate the microbial degradation of soil organic matter (Tipping et al 1999). In addition, Evans et al. (2006) suggested that hydrological factors likely accounted only for short term (1-4 years) DOC fluctuations.

What is then the exact role of climatic and hydrologic variables on the DOC trends of rivers? Quite likely, part of the current controversies comes from the fact that laboratory experimental studies generally isolate one of the tested factors (e.g. the temperature), while all the factors interact at the same time under field conditions. One way to circumvent this problem is to collect directly on field all the information necessary to describe the climatic and hydrological variability, and to compare this information with DOC trends. Such an approach requires a very well equipped site, monitored in the long term. Moreover, since DOC concentrations vary widely and rapidly in streams and rivers (e.g. Evans et al., 2005), this site must benefit from a high frequency monitoring of DOC concentrations, to avoid bias in the DOC trend due to imprecise mean annual DOC concentrations. In this study, we compare mid-term (7 years), daily time-series of DOC, temperature, rainfall, stream discharge, and

water table height data in a headwater catchment in western France to discuss the influence of climatic/hydrological factors on DOC trends in streams, under true field conditions.

2. Materials and methods

2.1. Site description

The Kervidy-Naizin headwater catchment (5 Km²) is located in the Coët-Dan drainage basin, about 100 km southwest from Rennes in Central Brittany, France (Figure V.1). This site is equipped for long-term monitoring of water dynamics (discharges and water table heights) and water quality (DOC, nitrate, sulphate, chloride) both in the stream and in the aquifer as part of the ORE (Environmental Research Observatories) French network, jointly set up and managed by CNRS, INRA and CEMAGREF (Durand and Torres, 1996; Molénat, 1999 ; Molénat et al., 1999a,b; 2000; 2002; 2007; Dia et al., 2000). In particular, the detailed study of nitrate transfer on this site has led to a good knowledge of water pathways during storm events (i.e. Durand and Torres, 1996) which offer a good framework to study DOC dynamics (Morel et al., submitted).

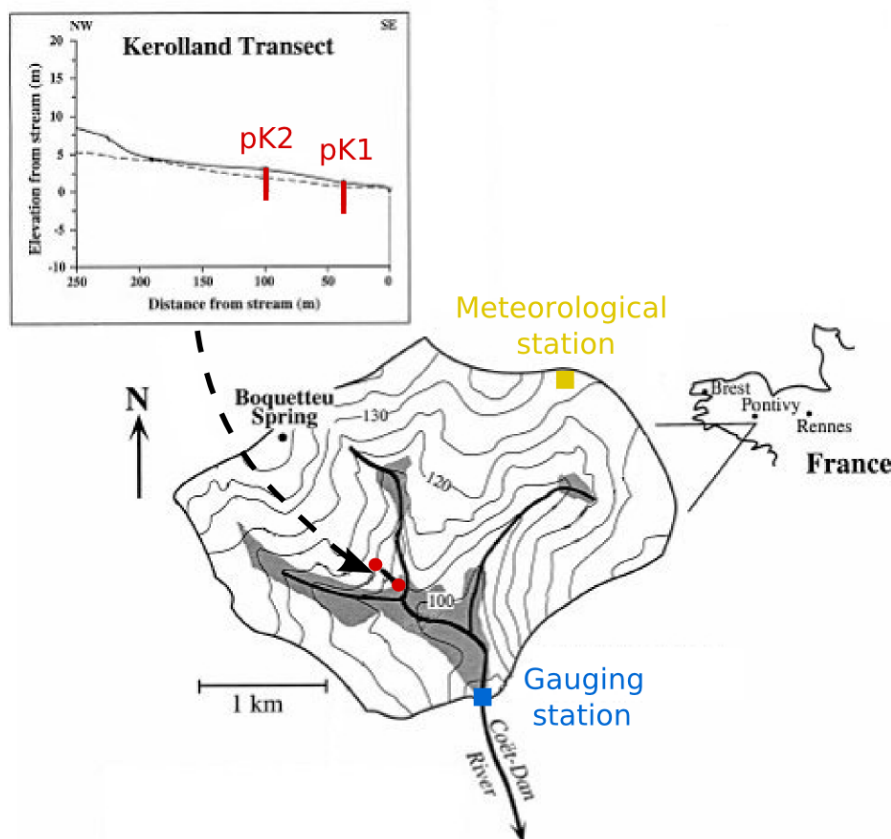


Figure V.1 : Location map of the Kervidy-Naizin catchment (Brittany, France) showing the different sites of data collection. The measured groundwater levels (dashed lines in the two insert figures) are indicated for a wet period (February). Discontinuous patterned areas located on both sides of the stream channel network show the location of wetland zones.

Catchment elevation ranges from about 93 m to 135 m a.s.l.; the steepest slope does not exceed 10%. The soils are silty loamy and slightly acidic, with poorly drained, wetland soils accounting for ca. 15% of the catchment area. The climate is humid temperate, with a mean annual temperature and mean annual rainfall calculated over a record period of 13 years (from 1993 to 2006) of 11.6 °C and 724 mm, respectively. Rainfall events of more than 20 mm are scarce: 80 % of rainfall events correspond to less than 4 mm of precipitation in total. The mean annual discharge calculated over the same record period of 13 years is 316 mm. Most of the storm events occur between October and March. Due to the small volume of water stored in the schistous bedrock, the stream usually dries out from the end of August to the beginning of November. Ninety percent of the catchment area is dedicated to intensive agriculture, mainly pasture, maize and cereals for dairy production and pig breeding. The intensive agriculture carried out on the Kervidy-Naizin catchment has caused heavy nitrate pollution with a mean nitrate concentration in the stream of nearly 16 mg.l⁻¹ of N-NO₃⁻ (Molénat, 1999; Molénat et al., 2000a, b).

Previous studies established that this catchment can be divided into two domains depending on water table fluctuation: (i) an hillslope domain, in which the water table always remains a few meters below the soil surface; (ii) a bottomland or wetland domain in which the water table usually reaches the soil surface during the wet season, namely winter and spring (e.g. Molénat, 1999). The relative area of this wetland domain, which is mostly located close to the watercourses (see Fig.1), is highly variable, ranging from 5 to 20% depending on the hydroclimatic conditions (Gascuel-Oudou et al., 1998).

2.2. Data collection

The time series used in this study are based on a combined chemical, hydrological and climatic monitoring carried out between september 1999 and august 2006. Streamwater samples were collected manually at the outlet of the catchment on a daily basis except for hydrological year 2002-03, during which the sampling frequency was reduced to one sample every three days. Sample filtrations were carried out directly on field using 0.22 µm filters (Millipore Millex-GV). DOC was measured on a Shimadzu total carbon analyser TOC 5050 A. Accuracy on DOC measurements is ±5%, based on repeated measurements of standard solutions (K-phtalate).

Water table depth is continuously monitored on the Kervidy-Naizin catchment using pressure captors in piezometers set along two transects. Data analyzed in this study come from two piezometers (PK1 and PK2, see Fig. 1) located at 5 and 30 m from the stream, respectively along a transect perpendicular to the stream network. The outlet of the Kervidy-Naizin watershed is equipped with an automatic gauge station, with sensor and datalogger, providing stream discharge every minute. Rainfall data are logged by an automatic weather station located 300 m from the outlet in the upper N-E part of the catchment (see Fig. 1). Air and soil temperatures are measured at this station. Soil temperatures are measured at two depths: 10 and 50 cm.

2.3. Time series analysis

There are a number of possible approaches to analyse water quality time series (Esterby, 1997). In this study, a non-parametric trend analysis was performed. To perform this analysis, two series of numerical values were calculated, namely: (i) the “seasonal Kendall trend test” (SKT) (Hirsch et al., 1982), which determines whether the trend is significant, or not, and ii) the “seasonal Kendall slope estimator” (SKSE) which estimates the slope of the trend. Non parametric tests such as SKT and SKSE are required in this study because of the non-normal distribution of most of the analyzed variables. The seasonal Kendall test is particularly robust to this problem, being also resistant to outliers. However, as noted by Esterby (1997), this test cannot simultaneously analyse a range of covariates, nor it can accommodate complex situations. In this study, trends have been assessed for each variable independently – DOC, rainfall, water table depth, discharge, air and soil temperature - thus the use of the seasonal Kendall test is appropriate.

Briefly, the SKT test is a refinement of the Mann-Kendall test (MKT), where data are first grouped into monthly blocks (Hirsch et al., 1982). This test is robust to possible seasonality of time-series, and is computed by first separating the data (Z_k , $k = 1, 2, \dots, n$) into ω subseries, each subseries representing a season, as follows:

$$T_j = \sum_{k < l} \text{sign}(Z_{lj} - Z_{kj}) \quad j = 1, \dots, \omega \quad (2)$$

where,

$$\text{sgn}(x) = \begin{cases} 1, & \text{if } x > 0 \\ 0, & \text{if } x = 0 \\ -1, & \text{if } x < 0 \end{cases}$$

and,

T_j is the Mann-Kendall statistics for j th seasonal block.

T and $\text{var}(T)$ are summed up for all seasons to give full dataset statistics S and $\text{Var}(S)$.

$$S = \sum_{j=1}^{\omega} T_j, \quad (3)$$

where S is the seasonal statistic. S is asymptotically normal distributed with mean value zero and variance defined as:

$$\text{Var}[S] = \sum_{j=1}^{\omega} \text{Var}[T_j] + \sum_{\substack{j, g=1 \\ g \neq j}}^{\omega} \text{Cov}(T_j, T_g), \quad (4)$$

with

$$Var[T_j] = \frac{n_j(n_j - 1)(2n_j + 5) - \sum_{i=1}^m t_i(t_i - 1)(2t_i + 5)}{18}, \quad (5)$$

where n_j is the number of non-missing observations for season j, m is the number of tied groups and t_i is the size of the ith tied group.

The covariance between two Mann-Kendall statistics is defined as:

$$Cov(T_j T_g) = \left[S_{jg} + 4 \sum_{m=1}^n R_{mj} R_{mg} - n(n_j + 1)(n_g + 1) \right] / 3, \quad (6)$$

where n_j, n_g is the number of non-missing observations for season j and g, respectively, and

$$S_{jg} = \sum_{m < n} sign[(Z_{nj} - Z_{mj})(Z_{ng} - Z_{mg})]. \quad (7)$$

where R is the matrix corresponding to the observations in the data set, in which the non-missing observations for each season are ranked among themselves. The rank of the mth element within the

for this slope estimator are calculated as a simple percentile of the total number of calculated slopes (Gilbert, 1987). Positive slopes result from an overall increase in the values of a water quality variable, while negative slopes result from an overall decrease. Slopes are conventionally expressed in “units of the variable per time”. However, in some cases it may be more meaningful to standardize the slopes, expressing them as a percentage change per year (e.g. % of the median value per year).

The SKT estimates trends based on a monthly data basis. All data collected on a daily basis were thus converted in monthly average values, except rainfall amounts for which monthly accumulated values were calculated. As emphasized by Eimers et al. (2007), some of the studies reporting long-term DOC trends deal with average measured DOC concentrations, whereas others use discharge-weighted average concentrations. Both have been computed and compared in this study. Monthly discharge-weighted average DOC concentrations were calculated by dividing monthly DOC fluxes by monthly water fluxes.

2.4. Annual DOC fluxes calculation

Annual DOC fluxes were calculated to evaluate whether trends in DOC concentration are due to shifts in soil carbon pools as suggested by Freeman et al. (2001). DOC concentration variations occurring on a short-term basis (daily) and being tightly controlled by transient discharge variations, the flux estimation may be biased if the sampling does not represent equally all discharge levels. To minimize this bias, we choose to use compute fluxes using the Beale's ratio estimator (Dolan et al., 1981 ; Dupraz, 1984 ; Durand et al., 1994). A correction term is considered in this method in order to take into account the bias induced by the relatively infrequent interval of sampling. Fluxes are calculated as follows:

$$O_a = Q_a \times \frac{m_0}{m_q} \times \left(\frac{1 + \frac{1}{n} \frac{S_{oq}}{m_0 m_q}}{1 + \frac{1}{n} \frac{S_{q^2}}{m_q^2}} \right) \quad (10)$$

Where O_a , the annual estimated DOC fluxes

Q_a , the annual stream discharge

m_0 , the mean daily DOC fluxes

m_q , the mean daily stream discharge

n , the number of samples

and
$$S_{oq} = \sum_{i=1}^n o_i q_i - n m_0 m_q \quad (11)$$

$$S_{q^2} = \sum_{i=1}^n q_i^2 - n m_q^2 \quad (12)$$

With q_i , the daily stream discharge

o_i , the daily DOC fluxes

In equation (10) the $\frac{m_0}{m_q}$ ratio is the discharge-weighted DOC concentration, whereas the term in brackets is the corrective term.

3. Results

3.1. Hydro-climatic variability

Time-series showing the variations of rainfall amount, streamwater discharge, water table depth, air and soil temperature over the study period are presented in Figure V.2. Total annual rainfall and total annual discharge are plotted for each individual hydrological year in Figure V.3 along with mean annual water table depth. Hydrological years span from September 1 to August 31. The study period exhibits a high hydroclimatic variability, beginning by two wet years followed by five relatively dry years, and comprising one very wet and one very dry year. The very wet year is hydrological year 2000-2001 with total annual rainfall and discharge amounts corresponding to 180 and 270% of the 13-years mean values established on this catchment, respectively. The very dry year is hydrological year 2004-2005, whose total annual rainfall and discharge amounts correspond to only 50% and 30% of the 13-years catchment mean values respectively.

A progressive drawdown of the water table in summer was recorded during the first four years of the study period. During hydrological year 2004-2005, the water table stayed high because of several important rainfall events during summer 2005. Then, during hydrological year 2005-2006, the water table depth increased once again.

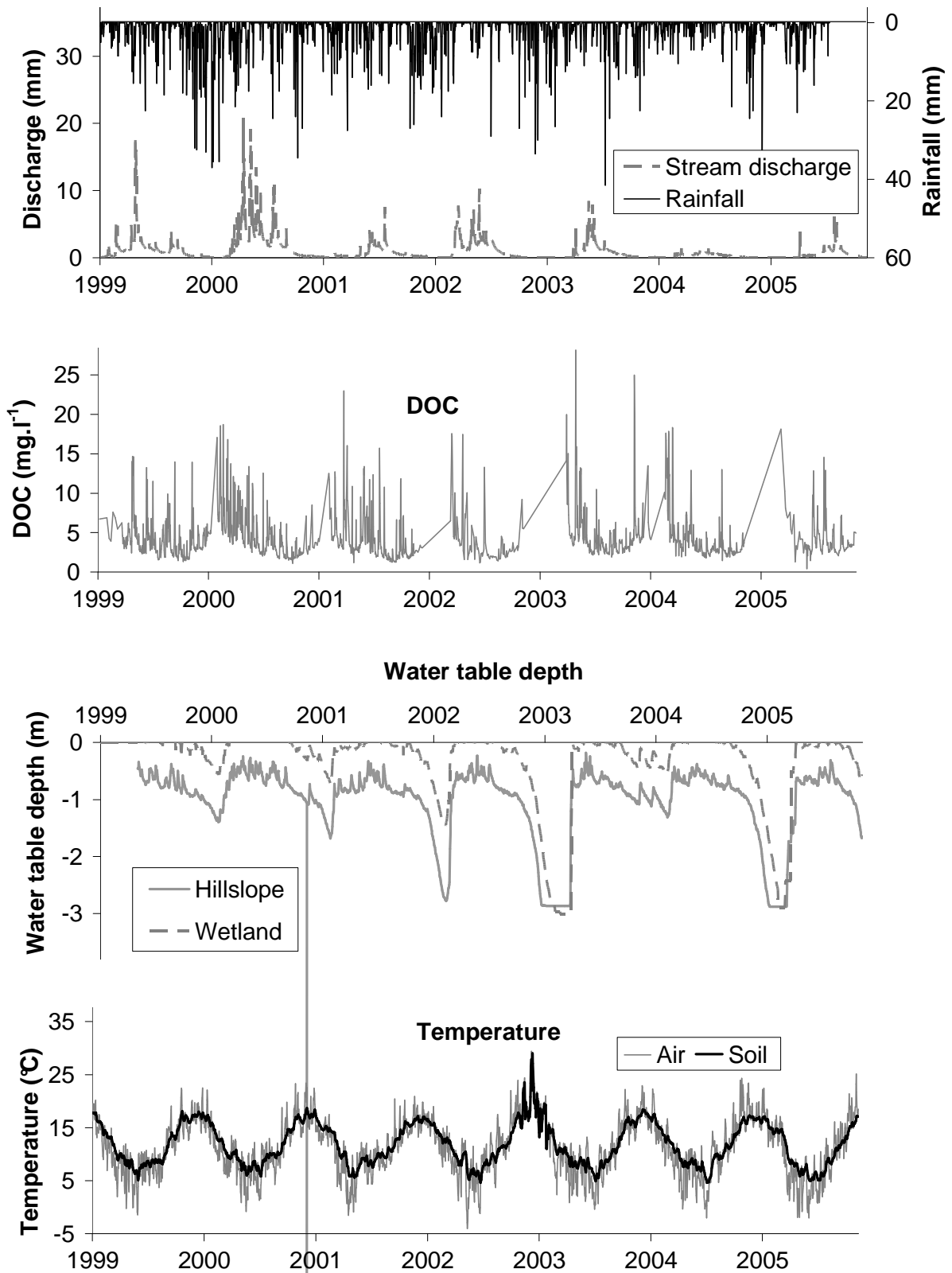


Figure V.2 : Time-series showing daily variations in rainfall and discharge (a), water table depth (b), and air and soil temperature.

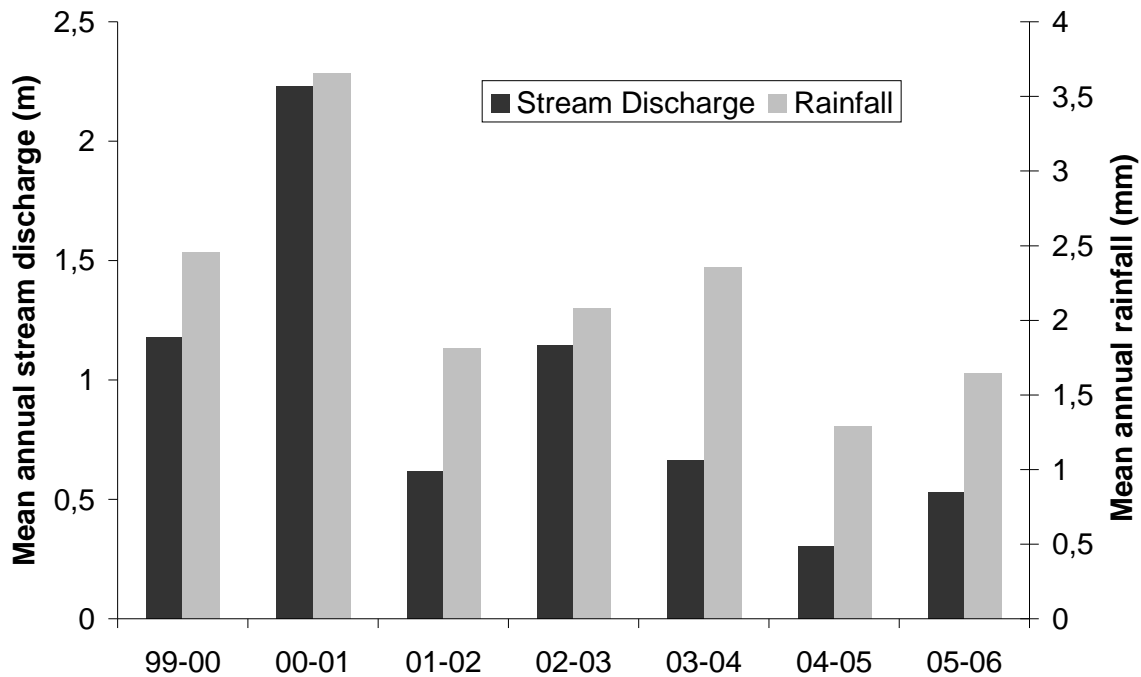


Figure V.3 : Annual rainfall and stream discharge along the monitoring period.

The mean annual specific stream discharge over the studied period varied by a factor of 7, from 0.3 m.y^{-1} in 2004-2005 to 2.2 m.y^{-1} in 2000-2001. There is obviously a strong relationship between mean annual rainfall amounts and mean annual specific stream discharges, except for one hydrologic year, i.e. 2003-2004, during which the annual rainfall was higher than the previous year, and higher than the average, but not the annual discharge which remained low. Summer 2003 was the driest of all the summers included in the monitored period. The water table depth reached its maximum (deeper than -3 m) during this summer. A large proportion of the rainfall amount that fell over the catchment during fall 2003 and winter 2003-2004 was used to refill the aquifer, contributing little to the stream discharge. This explains why the Pearson coefficient of the linear relationship observed between annual rainfall amounts and annual specific discharges is 0.89 and 0.97, depending on whether years 2003-2004 is included or not into the regressed database.

Another climatic characteristic of the study period is the occurrence of anomalously high temperatures in summer 2003. During this summer, air and soil temperatures were higher by a factor of 12 % and 11 %, respectively, than the mean summer air and soil temperatures calculated over the study period. Besides this specificity, air temperatures followed a typical seasonal cycle during the seven monitored years with minimum and maximum temperatures occurring respectively in winter and summer. Maximum and minimum air temperatures were around 0°C and 30°C , respectively. Soil temperatures exhibit the same seasonal variability as do air temperature variations, but the amplitude of variation is somewhat lower. Indeed, maximum and minimum soil temperatures at -10 cm were around 30°C and 5°C , respectively.

Results of the SKT and SKSE statistical treatments of the above hydroclimatic time-series are presented in Table 1. Significant ($p < 0.05$) decreasing trends are revealed for the total annual rainfall amount and the mean annual stream discharge, corresponding to a decrease of ca. 12.5 and 20.8 % of the median value per year, respectively. A significant decrease of the water table depth in the valley bottom is also recorded, corresponding to a mean decrease of ca. 24.7% of the median value per year.

In brief, the results presented above showed that the monitored time period recorded two of the climatic drivers which are most frequently invoked as having a strong effect on the DOC trends of streams. These are i) a strong and prolonged drawback of the water table (e.g. Freeman et al., 2001; Worrall and Burt 2003); ii) an elevated air and soil temperature (Tipping et al., 1999). On top of that, the study period exhibits a large range of hydrological conditions, with occurrence of both a very wet and very dry hydrological years.

	Seasonal Kendall test results						
	MK stat (Z)	Var(S)	MK stat stand (S)	P value	Median	Sen slope	Relative Sen slope
DOC (mg.l^{-1})	34	417.33	1.615	0.1062	3,9267	0.114	2.90
Discharge (mm)	-117	516.00	-5.107	<0.001	0.3737	-0.0725	-19.40
Rainfall (mm)	-65	516.00	-2.817	0.00484	1,6774	-0.2097	-12.50
Hnappe pK1 (m)	-87	440.33	-4.098	<0.001	-0,0754	-0.0186	24.70
Hnappe pK2 (m)	-66	452.00	-3.057	0.00223	-0,8421	-0.0206	2.44
Tmean (50 cm) soil	-26	516.00	-1.101	0.2711	11,4767	-0.0471	-0.41
Tmean (10cm) soil	-8	516	-0.308	0.75796	11,0500	-0.0177	-0.16
T air	-4	452	-0.141	0.88778	10.3274	-0.0392	-0.38

Table V.1: Seasonal trend analysis for the DOC concentrations and hydroclimatic variables collected during the course of this study.

No significant	Significant
----------------	-------------

The Mann-Kendall Test statistic (Z)

The Standardized Mann-Kendall Test (MK stat)

The Variance of the Mann-Kendall Test

The p-value of the trend slope

The median value of all the monthly data points

The seasonal Kendall slope estimator (Sen slope; units of the variable per year)

The standardized value of the Sen slope (percent of the median value per year)

3.2. Estimated annual DOC fluxes

Only the DOC flux of hydrological year 2002-2003 is affected by the use of the Beale's ratio estimator, due to the reduced sampling frequency adopted this particular year. The DOC flux estimated this year is 3 times higher than the DOC flux calculated on the basis of the measured DOC concentration only. Annual estimated DOC fluxes ranged from 2.7 t.yr^{-1} and 23.4 t.yr^{-1} depending on

the hydrological year, with specific fluxes ranging from $0.54 \text{ g.m}^{-2}.\text{yr}^{-1}$ and $4.75 \text{ g.m}^{-2}.\text{yr}^{-1}$, for the driest (2004-2005) and wettest year (2000-2001), respectively. Waterlogged soils represent 14% of catchment area, on average. The corresponding specific DOC fluxes - i.e. the DOC fluxes per area of waterlogged soil within the study site - range from $3.9 \text{ g.m}^{-2}.\text{yr}^{-1}$ and $33.9 \text{ g.m}^{-2}.\text{yr}^{-1}$, depending on the considered year. Such values compare well with the specific fluxes published for temperate catchments. For example Hope et al. (1997b) found a carbon export of $25 \text{ g.m}^{-2}.\text{yr}^{-1}$ per area of peat in a peat dominated catchment.

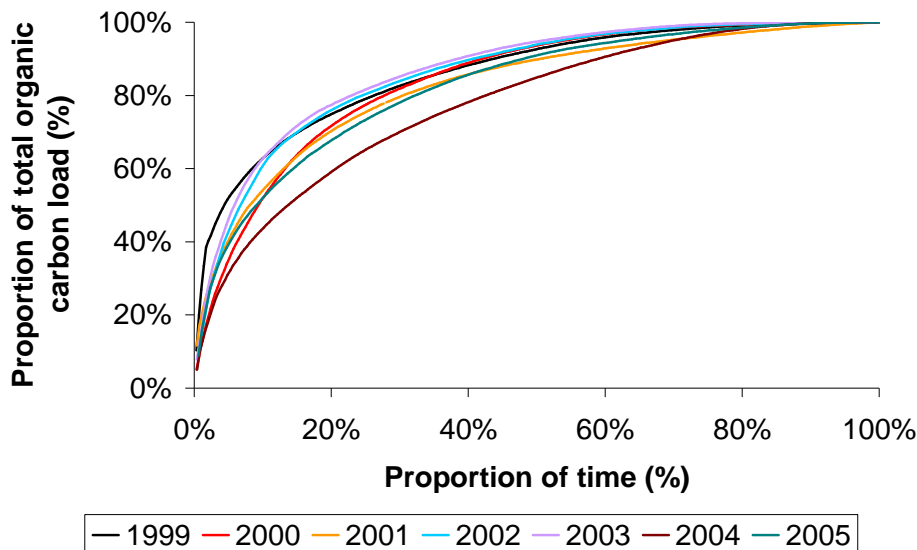


Figure V.4 : Ranked daily DOC fluxes VS proportion of time. Daily fluxes are calculated multiplying daily DOC concentrations with daily stream discharge.

In Figure V.4, relative DOC fluxes are compared to relative elapsed time. The figure shows that 20% of the year is responsible for ca. 70% of the annual DOC export. Note that these values must be considered carefully for hydrological year 2002-2003 for which the sampling frequency was reduced to one sample every three day.

3.3. DOC variations and trends

Daily DOC concentrations are presented in Figure V.2, together with daily discharge values. Daily DOC concentrations varied widely during the monitored period - from 0.4 mg.l^{-1} to 28.1 mg.l^{-1} - with the maximum concentrations being observed during storm events. Concentrations were particularly high during autumn storm flows, i.e. during those storm flows occurring just after the rewetting of catchment soils. No significant long-term trend was observed as regards maximum and minimum daily concentrations, the two remaining fairly constant during the monitored period.

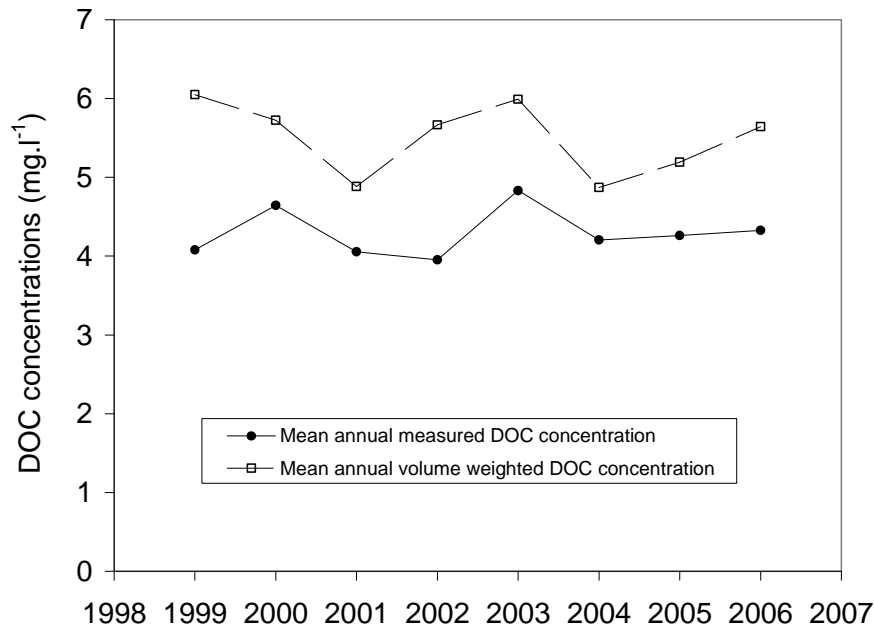


Figure V.5: Mean annual measured and volume-weighted DOC concentrations for the Kervidy-Naizin.

Hydrological year	99-00	00-01	01-02	02-03	03-04	04-05	05-06
Mean annual DOC (mg.l ⁻¹)	4.1	4.6	4.0	3.9	4.8	4.2	4.3
Mean annual discharge weighted DOC (mg.l ⁻¹)	6.0	5.6	4.9	5.6	6.0	4.9	5.2

Table V.2: Mean annual DOC concentrations for the Kervidy-Naizin stream during the study period.

Mean annual DOC concentrations and mean annual discharge-weighted DOC concentrations are reported in Table 2 and illustrated in Figure V.5. Mean annual DOC concentrations ranged from 3.9 mg.l⁻¹ in 2002-2003 to 4.7 mg.l⁻¹ in 2003-2004. Because daily DOC concentrations increase with daily discharge values, mean annual discharge-weighted concentrations are higher, ranging from 4.9 mg.l⁻¹ in 2004-05 to 6.0 mg.l⁻¹ in 2000-2001. The observed inter-annual variations on mean annual concentrations exceed the $\pm 5\%$ error due to infrequent sampling. As can be seen on Figure V.6, the difference between mean annual concentrations and mean annual discharge-weighted concentrations remained fairly constant during the study period, despite the strong variation in annual water fluxes. This implies that the mean annual discharged-weighted DOC concentration is independent of water discharge variability in the investigated catchment.

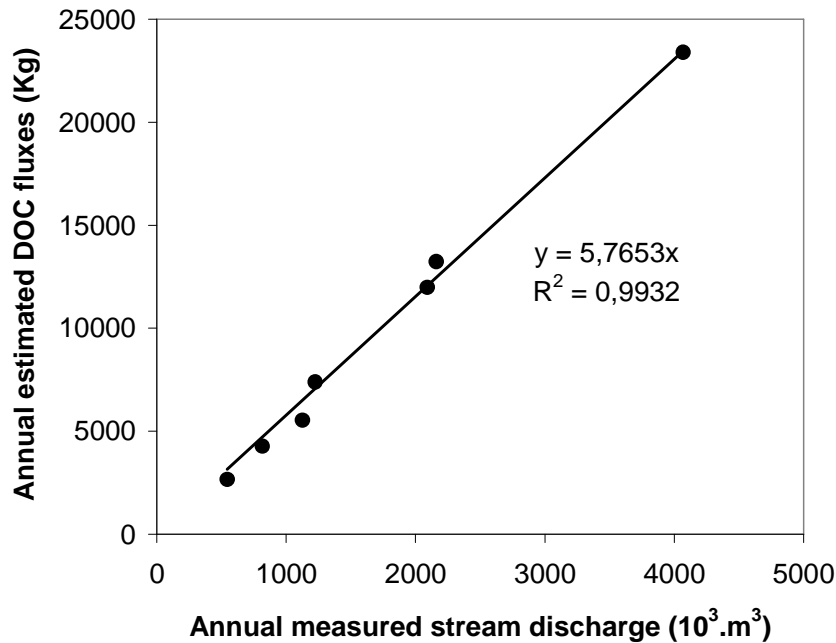


Figure V.6 : Annual measured DOC fluxes VS annual stream discharge.

As can be seen in Table 2 and Figure V.6, mean annual DOC concentrations do not show any positive or negative long-term trend. In particular, the three hydrological years following summer 2003 and its very high air and soil temperature and strong water table drawdown do not produce statistically higher mean annual DOC concentrations than the four hydrological years that preceded this very unusual summer. The strong and progressive drawdown of water table that occurred in between 1999 and 2003 did not result in any increase of the mean annual DOC concentration of the Kervidy-Naizin stream either. This lack of any apparent long-term DOC trends in the Kervidy-Naizin stream despite strong hydroclimatic variations is confirmed by results of the SKT test which fail to reveal any significant long-term or mid-term trends (either positive or negative) in the DOC time-series.

4. Discussion

4.1. Hydrological control of annual DOC export

Estimates of in-stream DOC fluxes reveal the relatively high weight of isolated high flow events (Figure V.4) in annual DOC fluxes, which is to relate to the high DOC concentration of flood waters. Therefore, the main factor controlling DOC fluxes in this catchment is stream discharge. Taking into account the fact that stream discharge depends on the rainfall amount, precipitation appears to be the ultimate key factor that influence on the amount of DOC which is exported in this farming landscape, a result similar to that reported for less disturbed catchments in North America (Mulholland, 1997). Estimates of in-stream DOC fluxes obtained in this study are within the range of values reported previously for temperate rivers and streams from England, North America and Europe

(Hope et al., 1994, 1997). Despite the strong modification of hydrology and water flowpaths that took place in the study catchment to facilitate farming, DOC concentrations and DOC fluxes seem to respond to floods in this agricultural catchment in the same way as they do in undisturbed, forested streams (Hinton et al., 1997).

4.2. Evidence for a transient role of hydroclimatic variability on mean annual DOC concentrations

According to many studies, (Boyer et al. 1997; Hagedorn et al. 2000; Inamdar et al., 2006, Morel et al. 2008) the major source of DOC in headwater streams are the uppermost, organic-rich horizons of the soils from the riparian area. In our study, annual estimated export of DOC has fluctuated between 2.7 t.yr^{-1} (2004-2005) and 23.4 t.yr^{-1} (2000-2001). These extreme variations did not apparently affect the amount of DOC available for flushing, since mean annual DOC concentrations remained fairly constant over the study period, around 5.7 mg.l^{-1} . This suggests that the export of DOC to the stream is not limited by the supply of DOC from the soil of the riparian area, rather being limited by the amount of water that circulates through these soils.

Several published studies have shown that increasing temperature and decreasing soil saturation generally increased DOC concentrations in soil solutions, most likely by stimulating microbial activity. Numerous laboratory experiments have shown a positive relationship between DOC production in soils and temperature (Christ and David, 1996; Andersson et al., 2000; Fenner, 2002) and positive within-year correlation were identified between temperature and DOC in field studies of a range of soil waters (Chapman et al., 1996; Michalzcic et al., 1999). This temperature dependence of DOC soil concentrations has also been used in numerous models (Grieve et al., 1991 ; Hornberger et al., 1994 ; Boyer et al., 1996 ; 2000). Wright and Jenkins (2001) showed that a 4°C increase of the temperature could lead to an increase of runoff DOC concentrations. In summer 2003, soil temperature and water table depth in wetlands had respectively a maximum value of 25°C and -3 m (as compared to 20°C and $-1,64 \text{ m}$ on average), but no particular effect was detected after this particularly warm summer, thus confirming that DOC production is not the limiting factor in this catchment. Such unusual climatic summer conditions may have a transient effect on concentrations in the following months, except maybe during the rewetting period as it could be suggested by the high DOC concentrations obtained during fall storm events. At any rate, the amount extra-DOC that such a very warm and very dry summer is able to generate appears to be low. Indeed, as soon as the hydrological conditions become wetter, the concentrations return to mean levels, thereby explaining why mean annual DOC concentrations remained roughly constant on the mid and long term.

The decreasing trends in rainfall, discharge and water table observed in the study period did not affect significantly the DOC concentrations on the mid term, either. It seems that the whole system is fairly well buffered, due to the interplay of factors controlling DOC production (mainly soil temperature and soil wetness) and factors controlling DOC delivery to streams (mainly activation of shallow water pathways). The climate variations did not alter this buffer, perhaps because the trends

observed for the production factors concerned mainly summer periods and concern a relatively small part of the DOC pool available for transport, as opposed to winter periods for the transfer factors.

5. Conclusion

The period studied here (1999-2006) comprised large climatic and hydrological fluctuations, with the occurrence of exceptionally dry/warm and wet years, associated with decreasing trends in rainfall, discharge and water table depth, all factors that laboratory experiments predict should result in

- Christ M.J. and David M.B. (1996) Temperature and moisture effects on the production of dissolved organic carbon in a spodosol. *Soil. Biol. Biochem.* 28, pp. 1191–1199
- Dia A., Gruau G., Olivier-Lauquet G., Riou C., Molenat J. and Curmi P. (2000) "The distribution of rare earth elements in groundwaters: Assessing the role of source-rock composition, redox changes and colloidal particles" *Geochim. Cosmochim. Acta* 64: 4131-4151
- Dolan D.M., Yui A.K., and Geist R.D. (1981) Evaluation of River Load Estimation Methods of Total Phosphorus. *Journal of Great Lakes Research* 7(3):207-214.
- Driscoll C.T. and Van Dreason R. (1993) Seasonal and long-term temporal patterns in the chemistry of Adirondack lakes: *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 67, p. 319–344.
- Dupraz C. (1984) Bilans des transferts d'eau et d'éléments minéraux dans trois bassins versants comparatifs à végétations contrastées (Mont-Lozère, France). Thèse Doc. Ing. Univ. d'Orléans, 363 p.
- Durand P., Neal C., Jeffery H.A., Ryland G.P., Neal M. (1994) Major, minor and trace element budgets in the Plynlimon afforested catchments (Wales): general trends, and effects of felling and climate variations. *J. Hydrol.* 157: 139–156.
- Durand P. and Juan Torres J.L. (1996) Solute transfer in agricultural catchments: the interest and limits of mixing models. *Journal of Hydrology* 181 :1-7
- Eimers M.C., Watmough S.A., Buttle J.M., Dillon P.J. (2007) Drought induced sulphate release from a wetland in south-central Ontario, Canada. *Environmental Monitoring and Assessment*, 127, 399–407.
- Esterby S.R. (1997) Review of methods for detection and estimation of trends with emphasis on water quality applications. In: N.E. Peters, O.P. Bricker and M.M. Kennedy, Editors, *Water Quality Trends and Geochemical Mass Balance*, John Wiley and Sons, Chichester, UK, pp. 3–26.
- Evans C.D., Monteith D.T. and Cooper D.M. (2005) Long-term increases in surface water dissolved organic carbon: observations, possible causes and environmental impacts. *Environmental Pollution* 137: 55-71.
- Evans C.D., Chapman P.J., Clark J.M., Monteith D.T. and Cresser M.S. (2006) Alternative explanations for rising dissolved organic carbon export from organic soils. *Glob. Change Biol.* 12, 1–10
- Fenner N. (2002) The effects of climate change on dissolved organic carbon release from peatlands. PhD Thesis, University of Wales, Bangor.
- Freeman C., Evans C. D., Monteith D. T., Reynolds B. & Fenner N. (2001) Export of organic carbon from peat soils. *Nature* 412, 785
- Freeman C., Fenner N., Ostle N.J. et al. (2004) Export of dissolved organic carbon from peatlands under elevated carbon dioxide levels. *Nature*, 430, 195–198.
- Gascuel-Oudoux C., Merot P., Crave A., Gineste P., Taha A. et Zhang Z. (1998) Les zones contributives de fonds de vallée : localisation, structure et fonctionnement hydrodynamique. In *Agriculture intensive et qualité des eaux*. INRA Editions, 129-141.

- Gilbert E. (1988) Biodegradability of ozonation products as a function of COD and DOC elimination by the example of humic acids. *Water Res.* 22:123-126.
- Grieve I.C. (1990) Seasonal hydrological, and management factors controlling dissolved organic carbon concentrations in the loch fleet catchments, Southwest Scotland. *Hydrol. Process.* 4:231-239
- Hagedorn F., Schleppe P., Waldner P., and Fluhler H. (2000) Export of dissolved organic carbon and nitrogen from Gleysol dominated catchments. The significance of water flow paths. *Biogeochem.* 50: 137-161.
- Hinton M.J., Schiff S.L. and English M.C. (1997) The significance of runoff events on the concentrations and export of dissolved organic carbon from two Precambrian Shield watersheds. *Biogeochem.* 36: 67-88
- Hirsch R.M., Slack J.R. and Smith R.A. (1982) Techniques of trend analysis for monthly water quality data, *Water Resources Research* **18**, pp. 107–121.
- Hope D., Billett M.F., Milne R. and Brown T. W. (1997) *Hydrol. Process.* **11**, 325–344.
- Hope D., Billett M.F., and Cresser M. S. (1994) A review of the export of carbon in river waters: Fluxes and processes. *Environ. Pollut.* 84:301-324
- Hornberger G.M., Bencala K.E. and Mc Knight D.M. (1994) Hydrological controls on dissolved organic carbon during snowmelt in the Snake River near Montezuma, Colorado. *Biogeochem.* 25: 147-165
- Hughes S., Freeman C., Reynolds B. and Hudson J.A. (1998) *The effects of increased drought frequency on sulphate and dissolved organic carbon in peatland dominated ecosystems, Proceedings of the 2nd International Conference on Climate and Water* vol. 1, Edita Ltd, Helsinki, pp. 311–319.
- Inamdar P.S. and Mitchell M.J. (2006) Hydrologic and topographic controls on storm-event exports of dissolved organic carbon and nitrate across catchment scales. *Water Resources Research*, vol.42, W03421
- Jardé E., Gruau G., Mansuy-Huault L. (2007) Detection of manure-derived organic compounds in rivers draining agricultural areas of intensive manure spreading. *Applied Geochemistry*, 22:1814-1824.
- Michalzik B. and Matzner E. (1999) Dynamics of dissolved organic nitrogen and carbon in a Central European Norway spruce ecosystem, *European Journal of Soil Science* **50**, pp. 579–590.
- Molénat J. (1999) Rôle de la nappe sur les transferts d'eau et de nitrate dans un bassin versant agricole. Etude expérimentale et modélisation. PhD Thesis. Université de Rennes 1. France.
- 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* 200: 152–164.
- 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.

- Molenat J., Durand P., Gascuel-Oudoux 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
- Monteith D.T., Evans C.D. (2000) The UK acid waters monitoring network: 10 year report. London: ENSIS Publishing,
- Moore T.R. and Dalva M. (2001) Some controls on the release of dissolved organic carbon by plant tissues and soils, *Soil Science* **166**, pp. 38–47.
- Morel B., Durand P., Jaffrezic A., Gruau G., & MOLENAT, J. (2009) Sources of dissolved organic carbon during stormflow in a headwater agricultural catchment Morel B., phd thesis
- Mulholland P. J. (1997) Dissolved organic matter concentration and flux in streams. *J. North Am. Benthol. Soc.* 16:131-141.
- Pastor J, Solin J, Bridgham SD et al. (2003) Global warming and the export of dissolved organic carbon from boreal peatlands. *Oikos*, 100, 380–386.
- Stoddard J. L. et al. (2003) Response of Surface Water Chemistry to the Clean Air Act Amendments of 1990. Report EPA/620/R-03/001 (US Environmental Protection Agency, Washington DC)
- Tipping E., Woof C., Rigg E., Harrison A.F., Ineson P., Taylor K., Benham D., Poskitt J., Rowland A.P., Boi R. and Harkness D. (1999) Climatic influences on the leaching of dissolved organic matter from upland UK moorland soils, investigated by a field manipulation experiment. *Environ. Int.* 25 : 83-95
- Worrall F., Harriman R., Evans C.D., Watts C.D., Adamson J., Neal C., Tipping E., Burt T., Grieve I., Monteith D.T., Naden P.S., Nisbet T., Reynolds B., Stevens P.A. (2005) Trends in dissolved organic carbon in UK rivers and lakes. *Biogeochemistry*, in press.
- Worrall F., Burt T. and Shedden R. (2003) Long term records of riverine dissolved organic matter. *Biogeochemistry* 64, 165–178
- Wright R.F. and Jenkins A. (2001) Climate change as a confounding factor in reversibility of acidification: RAIN and CLIMEX projects, *Hydrology and Earth System Sciences* **5**, pp. 477–486.

Chapitre VI: Modélisation

Chapitre VI : Modélisation

1. Introduction

Dans ce mémoire, l'étude des variations des concentrations en COD au cours d'eau a été abordée sur plusieurs échelles de temps. Ces travaux ont permis d'établir trois hypothèses majeures concernant les facteurs qui régissent les variations des concentrations au cours d'eau :

- Deux types de sources sont à considérer : les apports allochtones (extérieurs au cours d'eau) et autochtones. L'étude sur les tendances long-termes des concentrations en COD a montré que 90 % des apports annuels sont attribués aux apports allochtones. La production autochtone, bien que négligeable en quantité est essentielle si l'on souhaite expliquer l'augmentation des concentrations en COD en période estivale.
- Les apports allochtones proviennent pour l'essentiel des horizons saturés en eaux des zones humides ripariennes.
- Les variations de concentrations sont principalement dues à des variations des contributions relatives à l'écoulement des différents types d'eau (nappe profonde, nappe de subsurface et ruissellement); Sur une courte échelle de temps (i.e. quelques semaines) elles ne semblent pas dues à l'épuisement du stock de COD d'un réservoir en particulier, notamment de l'horizon organique superficiel des zones saturées. Par contre sur une échelle saisonnière

Les hypothèses seront testées à travers le couplage d'un module COD et d'un modèle hydrologique. Elles seront intégrées l'une après l'autre dans le modèle. La première hypothèse est celle d'une source de COD localisée dans les horizons de surface des zones humides de bas de versant et de concentration constante. La seconde hypothèse est que cette concentration n'est pas constante, mais décroît au cours de l'hiver en cas d'abats d'eau importants. La dernière hypothèse est celle d'une production autochtone estivale dépendante du débit d'étiage.

Cette approche de modélisation est un premier pas visant à tester l'importance relative des différents processus identifiés dans les chapitres précédents. L'objectif n'est pas de produire un outil permettant de simuler finement les mécanismes responsables de la dynamique du COD dans le bassin versant cible de cette étude mais de jeter les bases de l'architecture d'un modèle générique apte à prédire les transferts de COD à l'échelle du bassin versant et à analyser l'impact de changements (changements des stocks; de leur solubilité; des flux d'eau et de la géométrie de leur circulation;...) sur l'évolution long-terme des concentrations et des flux de COD.

2. Matériels et méthodes

2.1. Modélisation hydrologique

2.1.1. Description générale de TopModel

Nous avons utilisé le modèle hydrologique TopModel (Beven et Kirkby 1979) pour simuler l'hydrologie du bassin. Ce modèle a été utilisé par de nombreux auteurs pour décrire les écoulements d'eau dans de petits bassins versants sur socle. Nous rappellerons ici seulement les principaux fondements et les hypothèses de base du modèle. Pour toutes informations supplémentaires concernant le fonctionnement de TopModel, le lecteur est renvoyé aux articles de Beven et Wood (1983) et Obled et Zin (2004).

Ce modèle vise à simuler les écoulements de petits bassins versants sur substrat imperméable, dans lesquels les processus d'écoulement de subsurface et de ruissellement sur zones contributives à surface variable sont prépondérants. TopModel repose sur quatre hypothèses simplificatrices :

- la dynamique de la nappe peut être représentée par une succession d'états stationnaires,
- la transmissivité hydraulique est une fonction univoque du déficit de saturation en eau,
- le gradient de nappe est constant et égal à la pente topographique,
- la recharge de la nappe est homogène sur le bassin.

A partir de ces quatre hypothèses, on peut établir que le comportement hydrologique à un instant donné d'un point du bassin versant ne dépend que d'un indice topographique qui est fonction de la pente et de l'aire drainée en ce point. Il traduit la propension d'un pixel à se saturer plus ou

moins facilement. Ceci permet de considérer comme hydrologiquement similaire les points de même indice, et donc (i) d'avoir une approche de modélisation semi-distribuée (répartition de l'état de saturation du bassin selon des classes d'indices) et (ii) de simplifier les calculs, le débit de nappe et les variations de déficit de saturation moyen du bassin étant calculés de manière globale, et l'extension des zones contributives par utilisation de l'indice. Soit λ cet indice :

$$\lambda = \ln\left(\frac{a}{\text{tg}(\beta)}\right)$$

Avec a l'aire amont drainée et $\text{tg}(\beta)$ la pente topographique

Plus l'indice topographique est grand et plus la zone considérée se saturera facilement. Soit parce que l'aire amont drainée par ce point est importante soit parce que la pente locale est faible. Nous pouvons alors exprimer le déficit moyen, noté $D(t)$, en fonction du déficit local $d(i,t)$ et de l'indice topographique λ :

$$D(t) - d(i,t) = -M \times (\Lambda - \lambda)$$

le déficit local devient nul (saturation) lorsqu'on atteint la valeur seuil :

$$\lambda_{\text{seuil}} = \frac{D(t)}{M} + \Lambda$$

Avec λ_{seuil} le seuil d'indice pour la saturation, Λ l'indice moyen du versant.

Tous les points ayant un indice topographique supérieur à cet indice seuil sont saturés. De la même façon, on peut définir des seuils d'indices correspondant à des déficits de saturation (ou des profondeurs de nappe) quelconques.

2.1.2. Calcul des écoulements

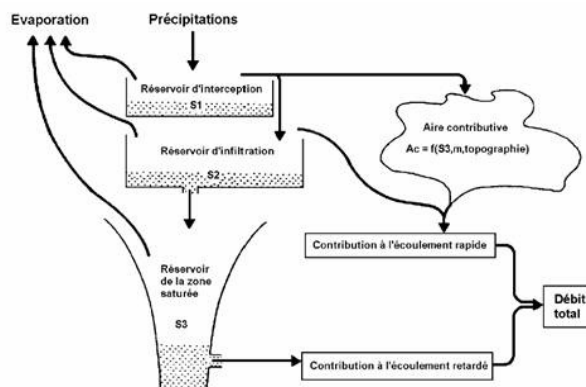


Figure I.1 : Schématisation par réservoir du fonctionnement de TopModel (Perrin, 2000)

TopModel génère à partir de la pluie et de l'ETP le débit à l'exutoire du bassin (Figure VI.1). Ce débit calculé est constitué de deux composantes, le ruissellement sur surface saturée (Q_{ruiss}) et l'écoulement de nappe ou écoulement de base (Q_b) :

$$Q = Q_{ruiss} + Q_b$$

2.1.2.1. Calcul du ruissellement

Le ruissellement sur surface saturée

Par hypothèse, toute pluie tombant sur une surface saturée ruisselle. Par conséquent :

$$Q_{ruiss} = P(t) \times A_{sat}$$

Avec A_{sat} : la proportion de surface du bassin saturée

$P(t)$ la hauteur de précipitation par pas de temps

Le ruissellement hortonien

Le ruissellement par dépassement à l'infiltration tel que décrit par Horton [1933] survient lorsque l'intensité des précipitations dépasse la capacité d'infiltration du sol .

Plusieurs façons de simuler le ruissellement hortonien ont été utilisées dans certaines versions de TopModel. Dans notre étude, compte tenu du pas de temps journalier utilisé, nous utiliserons une méthode simple en considérant une valeur seuil de précipitation journalière générant du ruissellement (P_r) et un coefficient de ruissellement fixe (C_r)

$$Q_{ruissHort} = 0 \quad \text{si } P(t) < P_r$$

$$Q_{ruissHort} = C_r \times P_r \quad \text{si } P(t) > P_r$$

Cette formulation n'est donc pas une description du mécanisme local de genèse du ruissellement, mais plutôt une description empirique de la transmission de ce ruissellement au réseau hydrographique tenant compte de la connectivité entre zones ruisselantes et cours d'eau et des éventuelles réinfiltrations.

2.1.2.2. Calcul des écoulements de subsurface

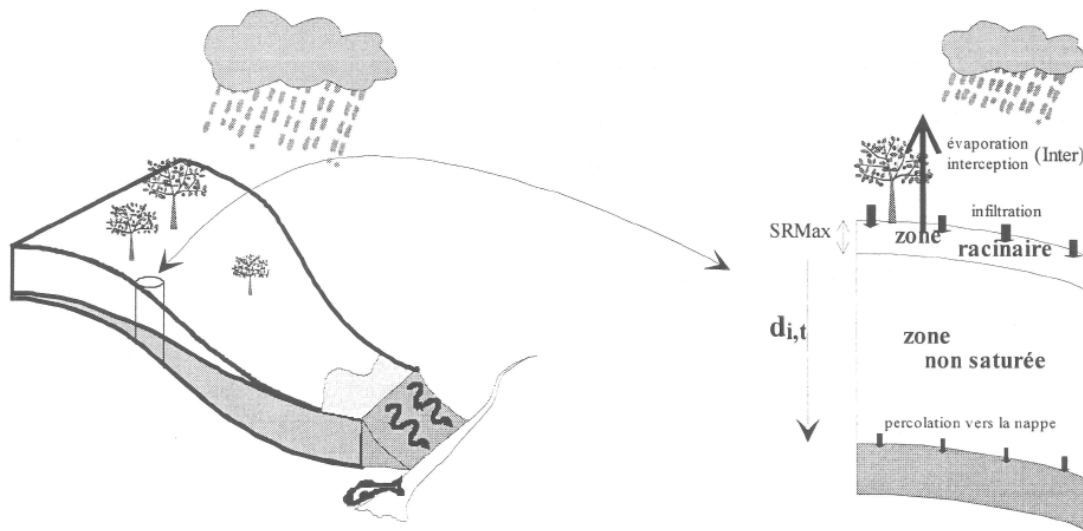


Figure VI.2 : Schématisation des réservoirs dans Topmodel (Saulnier, 1996)

La schématisation des réservoirs dans TopModel est décrite dans la Figure VI.2. L'eau de pluie s'infiltre d'abord dans le premier réservoir (soil root zone) de volume SRmax. A chaque pas de temps une partie de ce réservoir est évapotranspirée. Quand ce réservoir est plein, l'eau excédentaire (drainage) alimente le réservoir non saturé SUZ(i,t) dont le volume est au maximum égal au déficit de saturation d(i,t). La percolation de l'eau de la zone non saturée vers la nappe (r(i,t)) est modélisée, suivant les versions de TopModel, par un flux darcién au niveau du toit de nappe en supposant un gradient hydraulique vertical unitaire, ou bien, comme dans la version utilisée ici, par un formalisme de réservoir linéaire :

$$r(i,t) = suz(i,t)/(d(i,t) \times TD)$$

Si l'eau de drainage est supérieure au déficit de saturation local, l'excédent est ajouté au ruissellement sur zone saturée (voir plus bas). Le calcul de l'évaporation et du drainage est globalisé, alors que le calcul de r(i,t), qui dépend du déficit local de saturation, est réalisé par classe d'indice puis agrégé, afin d'actualiser le déficit moyen de saturation du bassin versant D(t).

L'écoulement de la nappe de subsurface Q_b(t) est ensuite calculé globalement suivant la formule:

$$Q_b(t) = T_0 \times \exp(-\Lambda) \times \exp\left(-\frac{D(t)}{M}\right)$$

2.1.3. Décomposition de la nappe de versant

2.1.3.1. Schématisation

D'après les études menées antérieurement (e.g Durand et Mérot (1998), Durand et al. (1998)), quatre types d'eau ont été identifiés sur le bassin de Kervidy : l'eau de ruissellement, l'eau

des horizons supérieurs des zones humides de bas-fond, l'eau de la nappe de versant et l'eau de la nappe profonde. La répartition des concentrations en COD sur la colonne de sol montre une décroissance exponentielle des concentrations avec la profondeur. Les concentrations en COD sont très proches de zéro en dessous de 40 cm de profondeur. Nous considérerons donc trois types d'eau : l'eau de ruissellement, l'eau des horizons supérieurs des zones humides de bas-fond et l'eau de nappe-(versant+profond). Or seules deux composantes constituent le débit calculé à l'exutoire dans TopModel : l'eau de ruissellement et l'eau de nappe. Il nous faut donc décomposer la composante eau de nappe, fournie dans TopModel, en eau de subsurface (horizons supérieurs des zones humides de bas-fond) et eau profonde, qui seront respectivement nommés Q_{sub} et Q_{prof} (Figure VI.3).

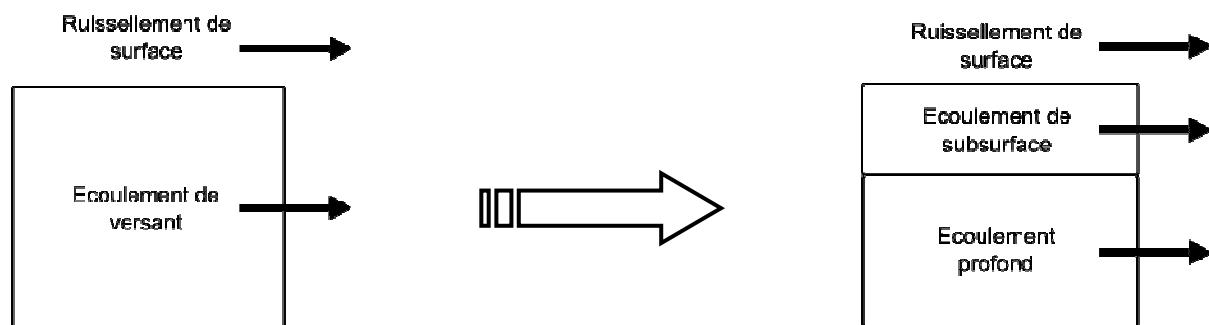


Figure VI.3 : Nouvelle décomposition des écoulements calculée avec TopModel

Pour pouvoir distinguer ces écoulements dans le sol, il faut introduire un seuil de déficit de saturation, qui est équivalent à une profondeur de nappe multipliée par la porosité du matériau. Compte tenu de la forme exponentielle de la relation entre transmissivité et déficit de saturation, il est alors facile de décomposer le débit au dessus et en dessous de ce seuil (Robson et al., 1992). Notons que cette décomposition est mathématiquement plus correcte que celle utilisée par Boyer et al. (1996, 2000) qui ont appliqué une décomposition linéaire. Deux méthodes permettent ensuite d'effectuer cette décomposition suivant les hypothèses que l'on souhaite poser. La première se base sur le déficit de saturation moyen du bassin versant et la seconde sur le déficit de saturation local moyen des zones de bas de versants. L'utilisation de ces deux approches (méthode BV et ZBF) permet de faire varier le temps de contributions des différentes sources.

2.1.3.2. Calcul en fonction du déficit moyen du bassin versant (méthode BV)

Cette première approche se base sur le déficit moyen du bassin versant. Ce calcul suppose que la nappe est globalement parallèle à la topographie et que la source de COD s'étend et se contracte comme la zone contributive au ruissellement.

Il faut tout d'abord fixer un seuil de déficit de saturation moyen, D_{seuil} :

Si $D(t) < D_{seuil}$:

$$Q_{prof} = T_0 \times \exp(-\Lambda) \times \exp\left(-\frac{D_{seuil}}{M}\right)$$

$$Q_{sub} = T_0 \times \exp(-\Lambda) \times \exp\left(-\frac{\overline{D}_t}{M}\right) - Q_{prof}$$

Si $D(t) > D_{seuil}$:

$$Q_{prof} = T_0 \times \exp(-\Lambda) \times \exp\left(-\frac{D(t)}{M}\right)$$

$$Q_{sub} = 0$$

2.1.3.3. Calcul en fonction du déficit local des zones de bas fonds (méthode ZBF)

Cette seconde approche se base sur le déficit moyen localisé aux zones humides de bas fonds. Ce calcul prend en compte le fait que la nappe est plus proche de la surface dans les bas de versants. Il implique aussi que la source de COD est d'extension fixe.

On calcule d'abord l'indice topographique moyen des zones de bas-fond, λ_{hyd} , en se basant sur la délimitation des zones humides potentielles au sens de Merot et al. (2003). Il est alors possible de calculer le déficit moyen de saturation de ces sols $D_{hyd}(t)$:

$$D_{hyd}(t) = D(t) + M \times (\Lambda - \lambda_{hyd})$$

Comme précédemment, on fixe un seuil de déficit hydrique pour séparer les deux écoulements, $D_{hydseuil}$.

avec

$$Q_{sub} = T_0 \times \exp(-\lambda_{hyd}) \times \exp\left(-\frac{D_{hyd}(t)}{M}\right) - T_0 \times \exp(-\lambda_{hyd}) \times \exp\left(-\frac{D_{hydseuil}}{M}\right)$$

$$Q_{prof} = T_0 \times \exp(-\Lambda) \times \exp\left(-\frac{\overline{D}_t}{M}\right) - Q_{sub}$$

Alors si $D_{hyd} > D_{hydseuil}$:

$$Q_{prof} = T_0 \times \exp(-\Lambda) \times \exp\left(-\frac{\overline{D}_t}{M}\right)$$

$$Q_{sub} = 0$$

Dans les deux méthodes, le calcul du débit à l'exutoire devient :

$$Q_{exu} = Q_{ruiss} + Q_{sub} + Q_{prof}$$

2.2. Modélisation des concentrations en COD

2.2.1. Description du modèle

2.2.1.1. Principe

Les chapitres précédents ont permis de montrer que le principal facteur régulant les variations temporelles de COD à la rivière est le lessivage des horizons superficiels des sols des zones humides de bas fonds. Le concept de notre modèle est donc d'accorder un rôle déterminant à la dynamique de la nappe dans les zones humides de bas fond. Notre modèle est basé sur une simple équation de conservation de la masse. Nous calculons les concentrations en COD à la rivière en multipliant les concentrations des différents réservoirs ($[COD]_{Prof}$, $[COD]_{Sub}$, $[COD]_{Ruiss}$) par les flux d'eau qui ont traversé chacun des horizons (Q_{Prof} , Q_{Sub} , Q_{Ruiss}) :

$$[COD]_{Exu} \times Q_{Exu} = [COD]_{Prof} \times Q_{Prof} + [COD]_{Sub} \times Q_{Sub} + [COD]_{Ruiss} \times Q_{Ruiss}$$

$[COD]_{Prof}$, $[COD]_{Sub}$ et $[COD]_{Surf}$ sont respectivement les concentrations en COD des réservoirs associés aux écoulements provenant des horizons profonds et de versant (Q_{Prof}), à l'écoulement provenant de l'horizon organique (Q_{Sub}), et enfin au ruissellement (Q_{Ruiss}). Chaque réservoir associé à un type d'eau est donc caractérisé par sa profondeur et par la valeur de sa concentration en COD. Q_{Exu} est l'écoulement à l'exutoire.

2.2.1.2. Modèles et hypothèses associées

Nous testerons successivement deux hypothèses opposées, auxquelles nous ajouterons la prise en compte d'un processus supplémentaire.

La première hypothèse considère que les concentrations en COD définies pour chacun des réservoirs sont considérées comme invariantes dans le temps. Cela suppose que soit (i) le stock de COD présent dans ces différents réservoirs est très grand face aux quantités exportées (ii) soit que le renouvellement de COD potentiellement transportable est égal à l'exportation. L'étude et le calcul des stocks de COD réalisé par Boyer et al. (1996) et Brooks et al. (1999) montrent que seule une petite fraction du stock de COD est transporté par les écoulements de subsurface (<10%) par rapport au stock disponible.

La seconde hypothèse considère que les concentrations dans les réservoirs est maximale en fin d'été et diminuent en fonction des flux d'eau qui les traversent. Les réservoirs auxquels ce processus s'applique sont le réservoir du ruissellement et celui de subsurface. Il s'agit ici de tester si les processus d'exportation de COD sont supérieurs aux processus de production pendant l'automne et l'hiver.

Le processus supplémentaire introduit dans le troisième jeu d'hypothèses testé est la production autochtone en période estivale.

2.2.2. Formalisation des processus et calibration du modèle

Les différents paramètres du modèle sont calés manuellement, successivement, en essayant de leur garder une vraisemblance physique.

2.2.2.1. Dimensionnement des réservoirs

Le réservoir correspondant au ruissellement est seulement défini par une concentration en COD. La compartimentation qui distingue l'eau de subsurface et l'eau profonde se base en partie sur plusieurs profils de sols établis sur le bassin versant de Kervidy. Ces campagnes de mesures ont montré que l'horizon organique des sols hydromorphes a une profondeur comprise entre 30 et 60 cm (Walter et al., 1998). Nous avons fixé la profondeur de l'horizon de subsurface à 40 cm.

2.2.2.2. Teneurs en COD des différentes sources

La démarche employée pour fixer les concentrations en COD des différents réservoirs a été la suivante. Dans n¹^{er} temps nous avons calé les teneurs en COD de l'eau profonde sur les périodes où (i) les deux autres écoulements sont nuls et (ii) la production autochtone est négligeable. Puis nous avons calé les teneurs en COD de l'eau de subsurface sur les périodes hors crue, où le ruissellement ne contribue pas. Finalement nous avons fixé les teneurs en COD de l'eau de ruissellement en se basant sur les crues majeures. Nous obtenons par ordre croissant $COD_{prof} = 1,5 \text{ mg.l}^{-1}$, $COD_{subsurf} = 5 \text{ mg.l}^{-1}$ et $COD_{ruiss} = 30 \text{ mg.l}^{-1}$. Ces valeurs seront discutées plus loin.

2.2.2.3. Formalisation et calibration de la fonction d'épuisement

Pour formaliser la diminution du stock de COD sous l'effet du lessivage, nous avons choisi une équation simplifiée reproduisant l'allure de la diminution d'un soluté dans une colonne d'élution, à savoir une diminution exponentielle de la concentration en fonction du volume poral ajouté, de coefficient $\ln(0,5)$, ce qui signifie en clair que chaque volume poral ajouté lessive la moitié du COD présent dans le réservoir.

Pour calibrer les volumes poraux de chacun des réservoirs nous avons considéré l'année 2000-2001 qui a été l'année la plus humide de notre jeu de données et donc celle où le lessivage a été maximum. Nous obtenons respectivement pour les compartiments de subsurface et du ruissellement: $V_{p_{sub}}=0,6$ et $V_{p_{Ruiss}}= 0,2$.

Aucune fonction de production n'est formalisée dans le modèle. Chacun des stocks est donc réinitialisé chaque année en fin d'été à une valeur fixée. Cette valeur est celle calée dans le modèle précédent.

2.2.2.4. Formalisation et calibration de la production autochtone

La formulation de la production autochtone est directement issue de l'analyse de la saisonnalité des concentrations en COD au cours d'eau. Dans le chapitre IV nous avons pu estimer la

part de la production autochtone de COD sur la quantité de COD présente dans le cours d'eau (Figure VI.4).

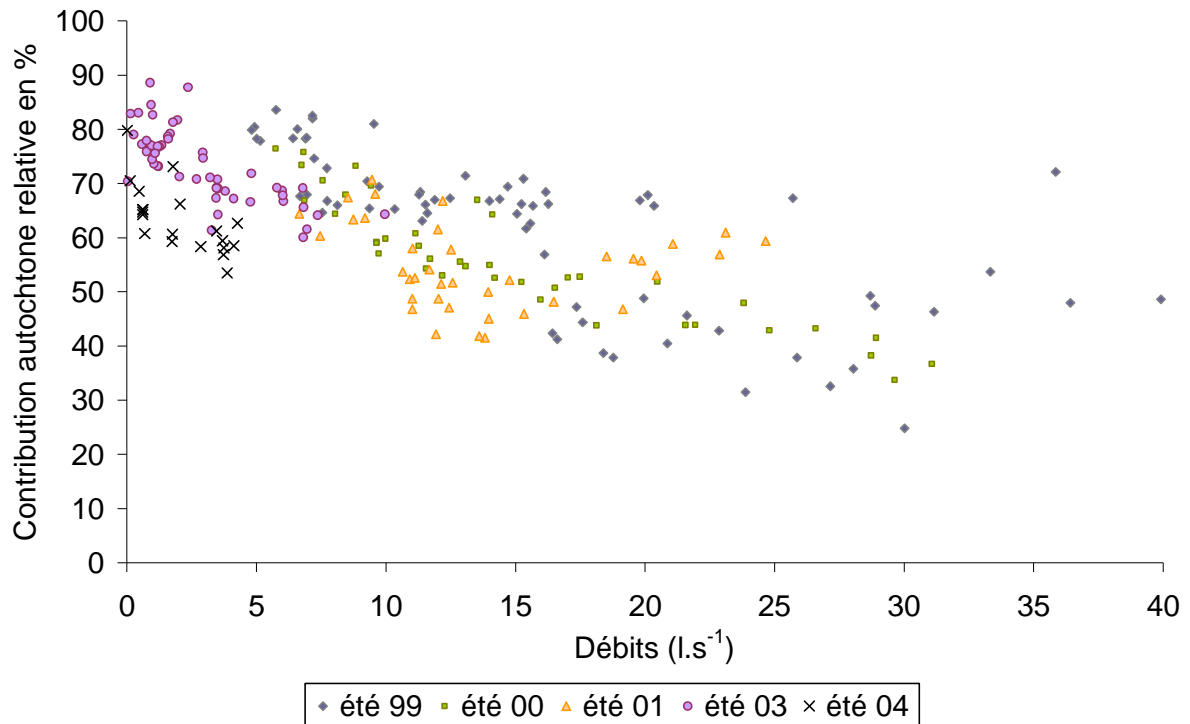


Figure VI.4 : Relation entre la contribution relative de la production autochtone et les débits en période d'inter-crue pendant la saison estivale.

On constate que la part de la production autochtone augmente à mesure que les débits diminuent pendant la période estivale. En fin d'été, lorsque les débits sont les plus faibles, elle peut atteindre jusqu'à 90% de la quantité totale de COD contenu dans le cours d'eau. Dans le même temps, l'intensité de cette production tend à diminuer. Les paramètres utilisés dans cette partie ont été calibrés pour des années sèches (sans tarissement du ruisseau), afin d'éliminer la composante liée aux apports allochtones. La relation entre les débits et la production autochtone établie dans le chapitre IV est :

$$P_{autoch} = 0,2 + 1,1 \times (1 - \exp(-0,25 \times Q_{ext}))$$

Cette fonction est représentée graphiquement sur la Figure VI.5. Le fait que cette fonction décroisse avec les débits oblige à fixer un seuil de débit au-delà duquel on la considère comme non opérante, pour éviter que la production soit maximale en période hivernale. Cette relation n'est donc activée que pour une fenêtre des débits spécifiques comprise entre 0 et $1.10^{-3} \text{ m.j}^{-1}$. Le même type d'approche a été utilisé par Magnus Karlsson et al. (2005), avec une fonction de type logarithmique.

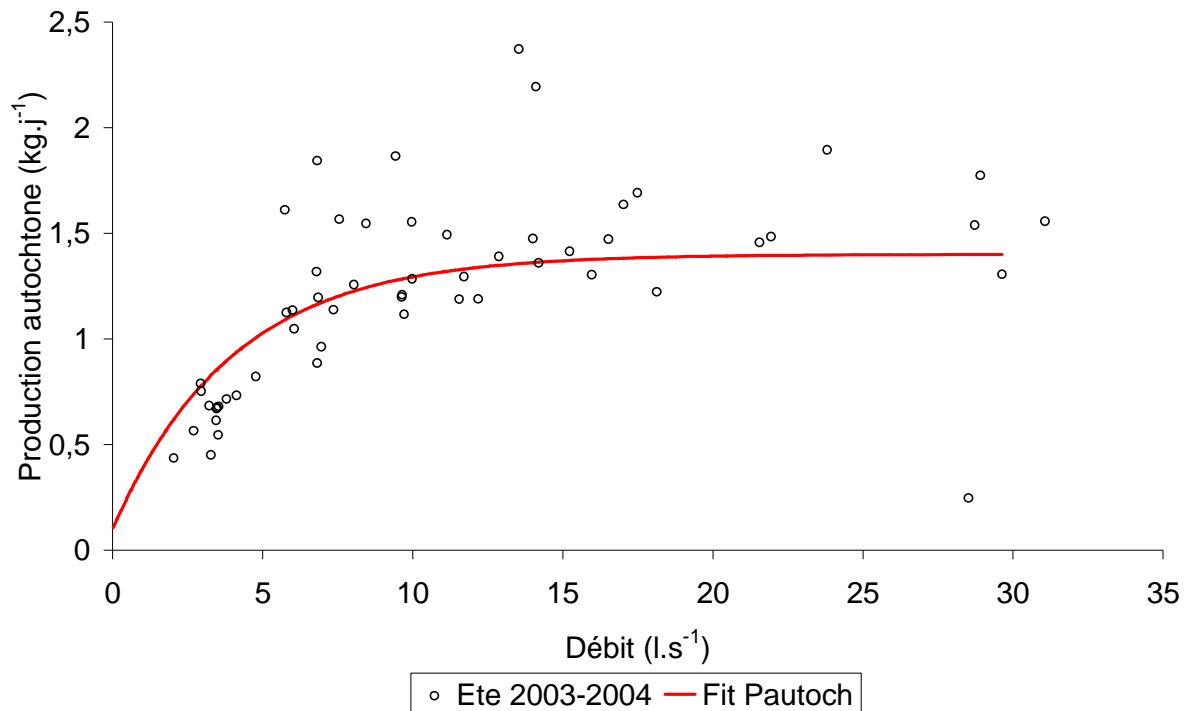


Figure VI.5 : Calibration de la production autochtone en fonction des débits.

2.2.3. Analyses statistiques

2.2.3.1. Estimation des flux de COD annuels

Il est difficile d'évaluer le flux de COD à l'exutoire, car le suivi des concentrations en COD au cours d'eau n'est pas continu et les concentrations varient fortement et rapidement. Pour pouvoir calculer les flux annuels observés nous avons utilisé la méthode du rapport de "Beale" (Dolan et al., 1981 ; Dupraz, 1984 ; Durand et al., 1994). Cet estimateur vise à corriger le biais introduit par le sous échantillonnage des épisodes de débits élevés dans le calcul du flux.

$$O_a = Q_a \times \frac{m_0}{m_q} \times \left(\frac{1 + \frac{1}{n} \frac{S_{oq}}{m_0 m_q}}{1 + \frac{1}{n} \frac{S_{q^2}}{m_q^2}} \right)$$

Avec O_a l'estimation du flux de COD annuel

Q_a le débit annuel mesuré

m_0 est le flux de COD moyen journalier

m_q est le débit journalier

n est le nombre de mesures

et
$$S_{oq} = \sum_{i \rightarrow n} o_i q_i - n m_0 m_q$$

$$S_{q^2} = \sum_{i \rightarrow n} q_i^2 - n m_q^2$$

Avec q_i le débit journalier mesuré

o_i le flux de COD journalier

Le rapport $\frac{m_0}{m_q}$ est la concentration moyenne pondérée par les débits, le dernier terme de l'équation

est un terme de correction, égal à 1 dans le cas d'un échantillonnage exhaustif.

2.2.3.2. Critères de comparaison

atteints en hiver et diminuent au cours du printemps et de l'été. La forme générale des débits simulés est très proche de celle observée, toutefois le modèle a tendance :

- à surestimer les débits très forts en décembre 2000 (Figure VI.7). La station de jaugeage utilisée pour mesurer les débits à l'exutoire du bassin ayant débordé en cette occasion, une forte incertitude entache ces valeurs.
- à surestimer les débits hors crues pour l'année 2004-2005 qui est l'année la plus sèche de la chronique.

Le critère de Nash obtenu est de 83 % et la régression linéaire entre les débits simulés et les débits mesurés indique un R^2 de 0,88 (Figure VI.6b). Compte tenu du pas de temps journalier (limite supérieure de validité pour TopModel) et du fort contraste entre année, on peut considérer ce calage comme très satisfaisant.

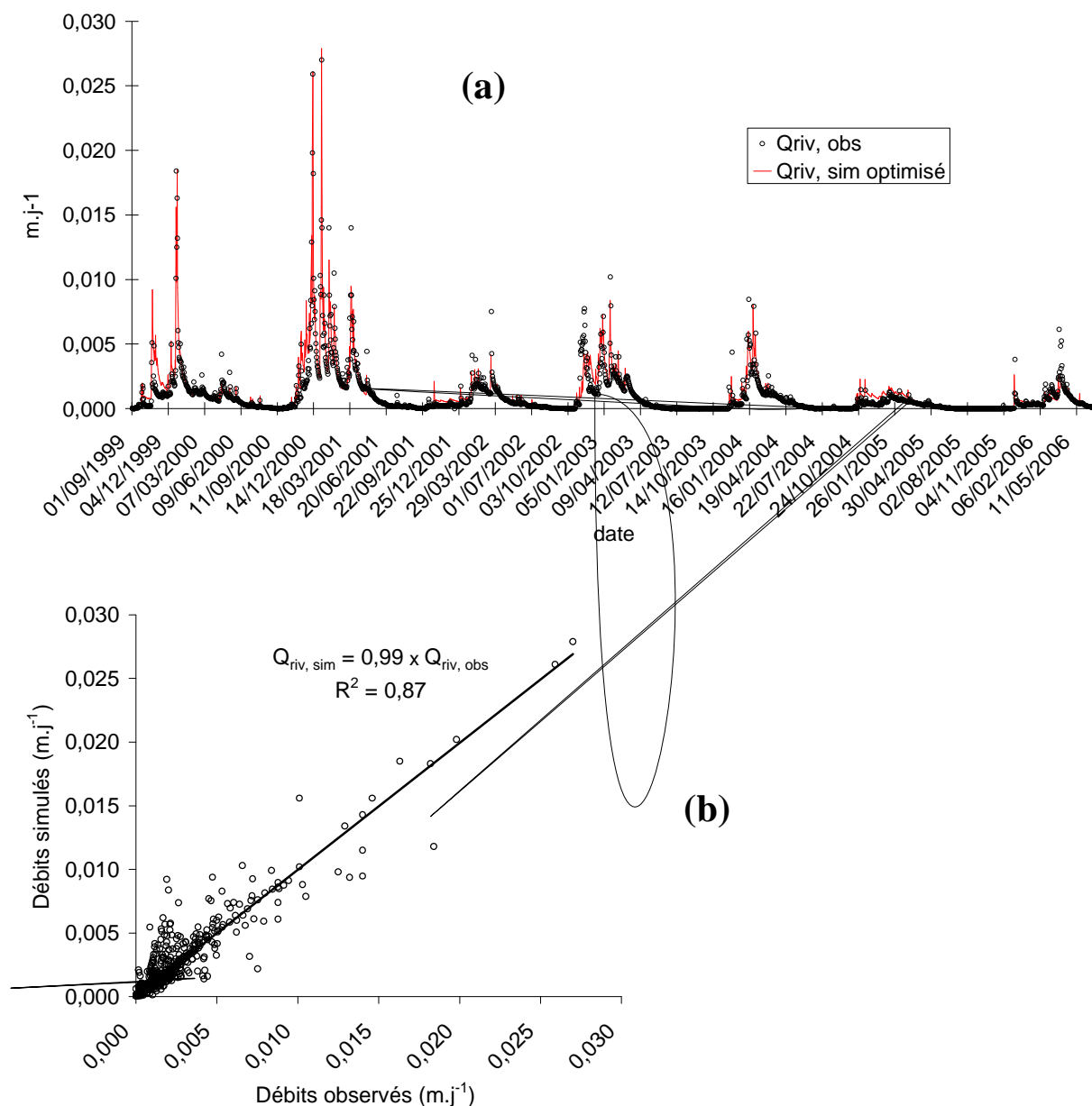


Figure VI.6 : Comparaison entre les débits simulés et les débits observés.

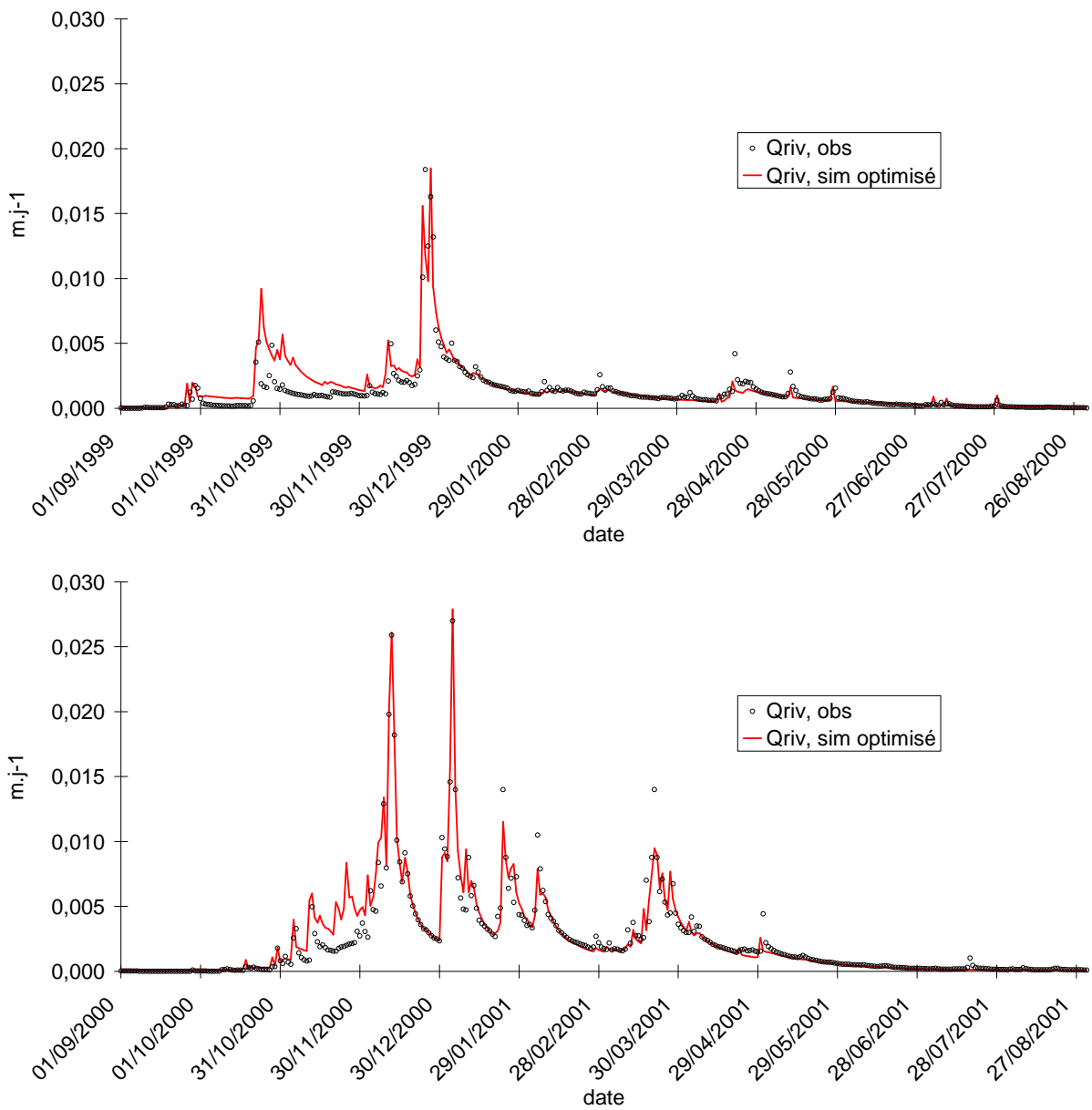


Figure VI.7 : Comparaison entre les débits simulés et les débits observés pour deux années humides.

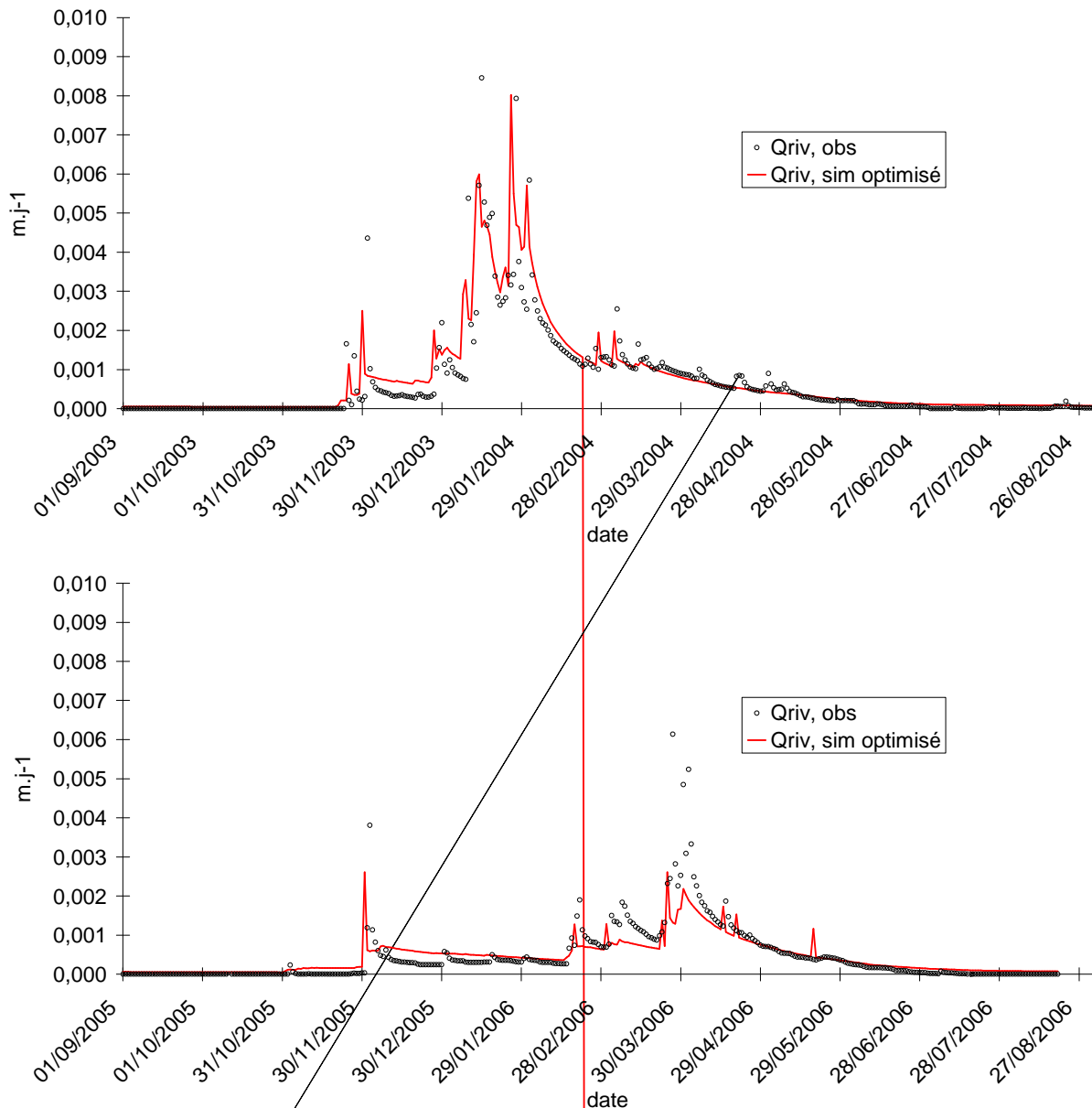


Figure VI.8 : Comparaison entre les débits simulés et les débits observés pour deux années sèches.

3.1.2. Contribution relative des différents écoulements

Le ruissellement apparaît uniquement lors des périodes de crue et est proportionnel à l'extension spatiale des zones saturées. La contribution moyenne annuelle du ruissellement varie entre 3 et 11% en fonction de l'année considérée, ce qui est conforme aux résultats des études précédentes sur ce bassin (Molenat et al., 1999).

Suivant l'approche utilisée (i.e BV ou ZBF) les contributions de l'écoulement de subsurface et de l'écoulement profond diffèrent (Figure VI.10). Les paramètres ont été calés de telle sorte que les valeurs moyennes des contributions relatives sur la période 1999-2006 obtenues avec les méthodes BV et ZBF soient équivalentes (ruissellement : 7,6%; subsurface : 44,7%; profond : 47,7%).

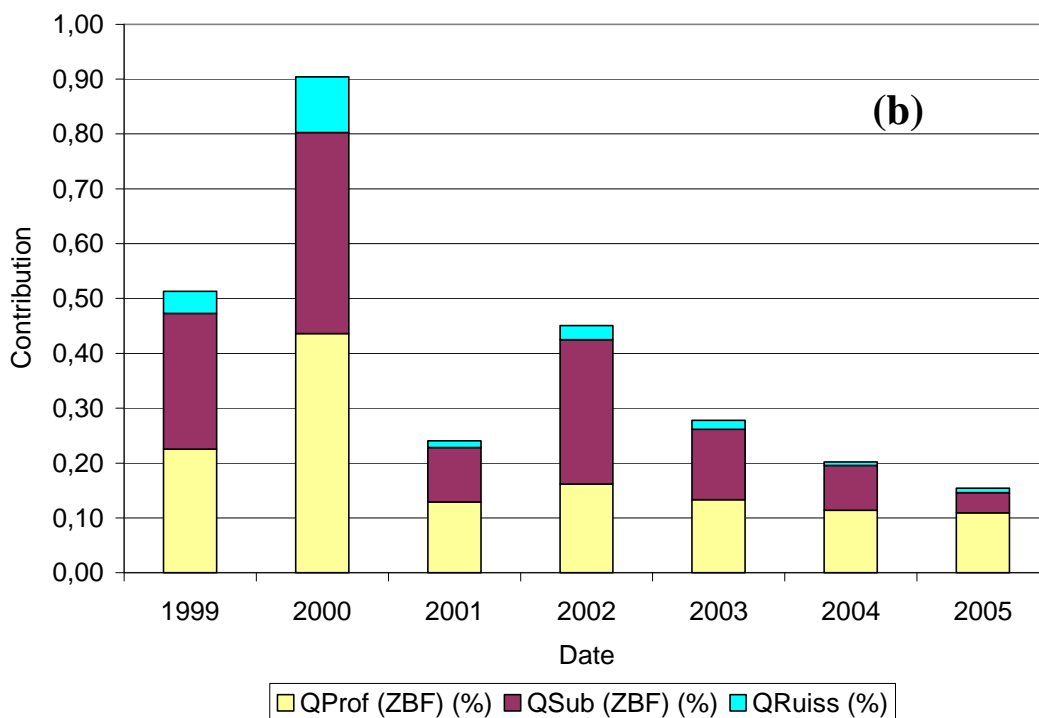
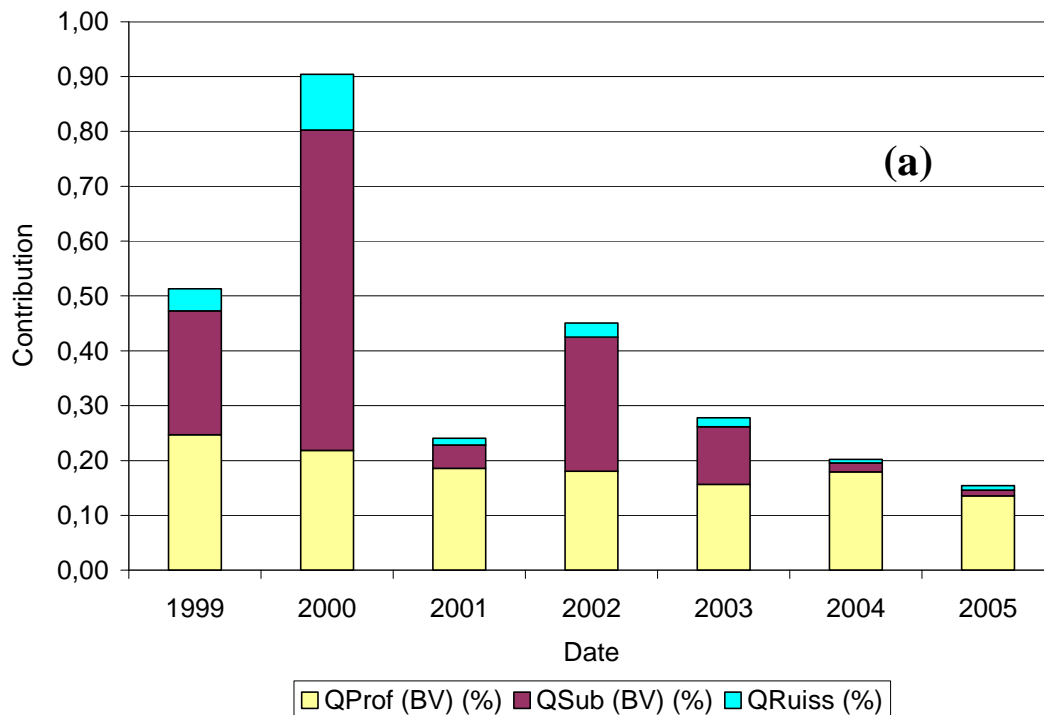


Figure VI.9 : Contribution de chacun des écoulements par année hydrologique, exprimée en mm.

Cependant, la répartition temporelle de ces contributions relatives est très différente suivant la méthode employée (Figure VI.10). La méthode ZBF permet en effet d'allonger la durée de contribution du compartiment de subsurface. Par contre, cette méthode limite la contribution relative de ce compartiment lors des années très humides. En effet pour les années 1999-2000, 2000-2001 et 2002-2003 la contribution du compartiment de subsurface atteint un palier. Le flux d'eau spécifique associé à ce palier maximum est de $2,3 \text{ mm.j}^{-1}$. Pour ces années très humides, l'extension spatiale des zones

saturées dépasse la zone définie par l'indice seuil. Dans ce cas, l'excédent d'eau est transposé au compartiment de l'écoulement profond. Ceci explique pourquoi la contribution de l'écoulement de subsurface est plus faible par la méthode ZBF que par la méthode BV pour l'année 2000-2001. Sur l'ensemble de la chronique, les contributions relatives annuelles de l'écoulement profond et de subsurface obtenues avec la méthode BV connaissent des variabilités plus fortes que celles fournies avec la méthode ZBF (Figure VI.11). Par ailleurs, pour les années sèches, le modèle utilisant la méthode BV ne simule pas d'écoulement de subsurface alors que les zones de bas fond semblent saturées (Figure VI.11).

Malgré ces différences, certains comportements restent communs aux deux approches. Ainsi, au sein d'une même année, le ruissellement prédomine en tout début d'année hydrologique, puis la part de l'écoulement de subsurface augmente graduellement. En fin de printemps, la contribution de l'écoulement de subsurface diminue rapidement. L'écoulement profond est le contributeur principal en fin d'année hydrologique.

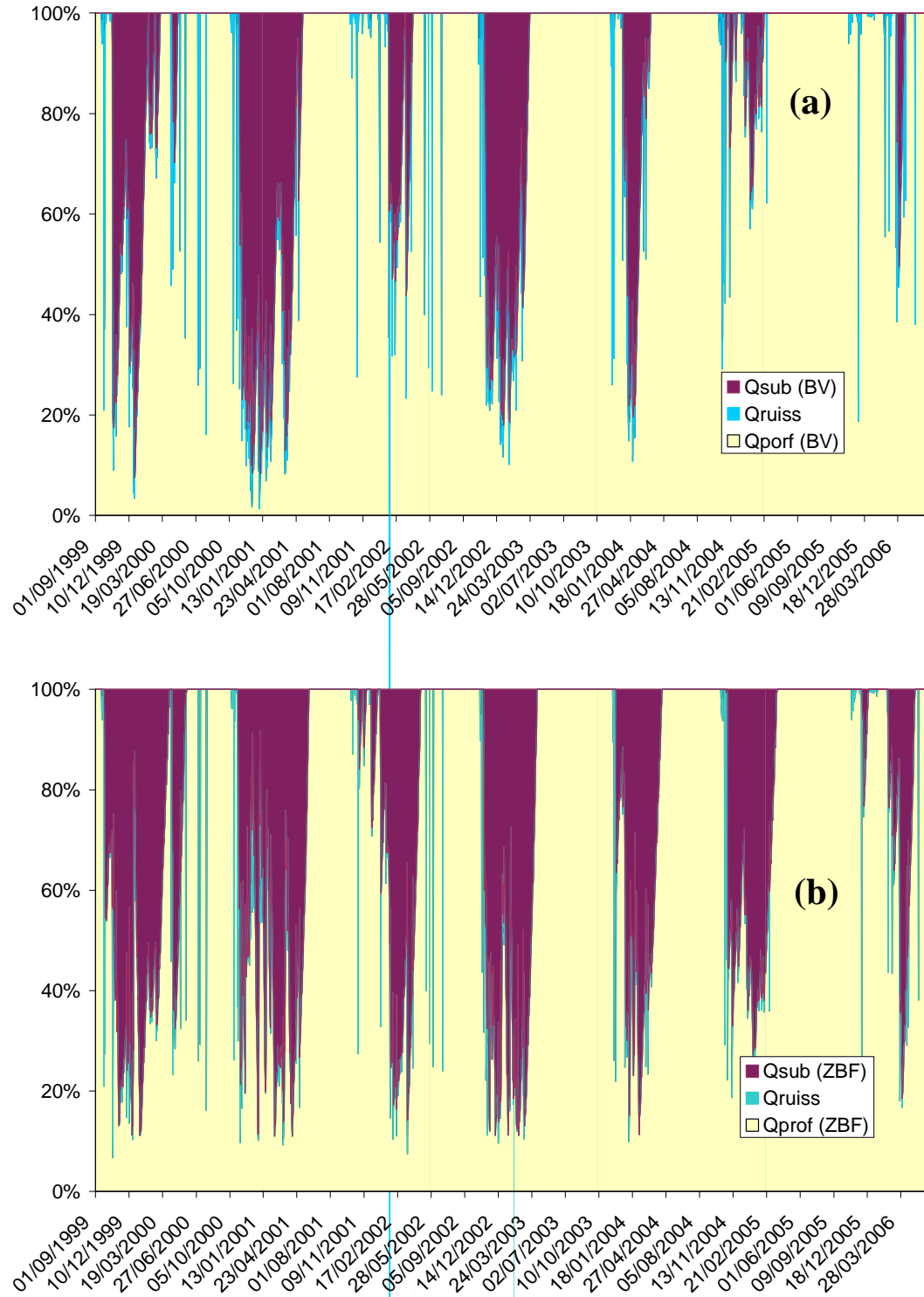


Figure VI.10 : Variations temporelles des contributions relatives des différents écoulements selon l'approche BV (a) et selon l'approche ZBF (b).

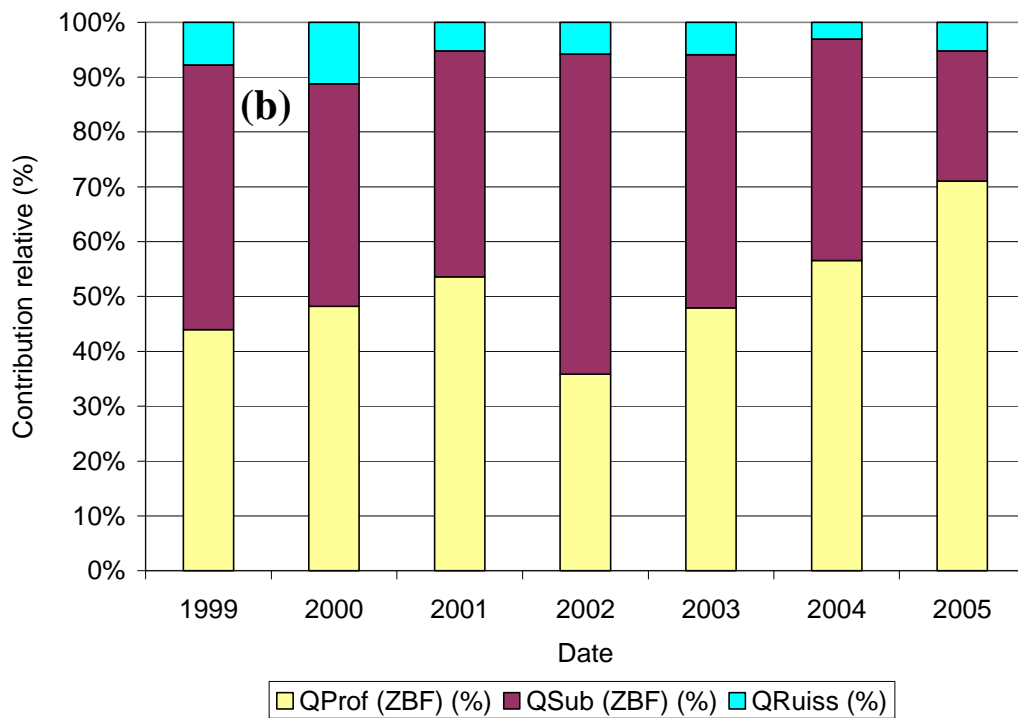
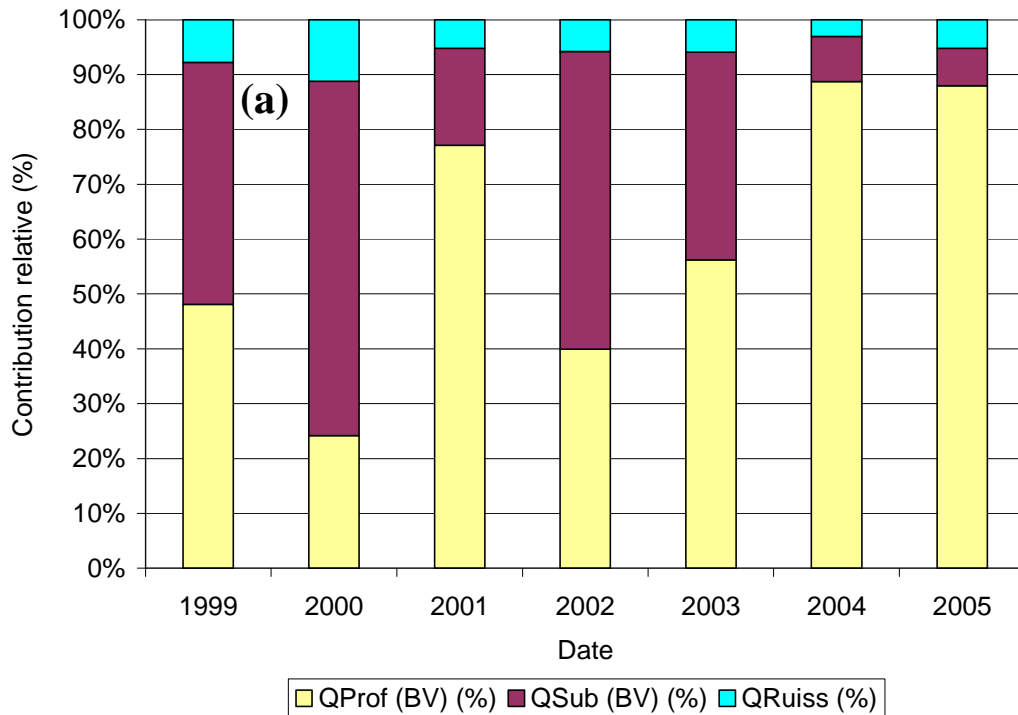


Figure VI.11 : Moyennes annuelles des contributions relatives des différents écoulements selon l'approche BV (a) et selon l'approche ZBF (b). Les années considérées sont des années hydrologiques.

3.2. Modélisation des flux et des concentrations en COD

3.2.1. Trois réservoirs à concentrations constantes (Modèle n°1)

Dans le premier test nous considérons trois réservoirs à concentrations constantes. Nous rappelons que les concentrations fixées après l'étape de calibration sont respectivement pour le ruissellement, l'écoulement de subsurface et l'écoulement profond de 30 mg.l^{-1} , 5 mg.l^{-1} et $1,5 \text{ mg.l}^{-1}$. Les concentrations et les flux en COD à la rivière ont été modélisés entre le 1er septembre 1999 et le 30 août 2006.

La reproduction des concentrations en COD au cours d'eau est présentée sur la Figure VI.12. Les concentrations en COD simulées suivent dans l'ensemble le même comportement que les concentrations mesurées. Les concentrations les plus élevées s'observent lors des premières crues à la reprise des écoulements (automne ou hiver, suivant la date de remise en charge) et pendant la période estivale, atteignant pour certaines jusqu'à 25 mg.l^{-1} . Les concentrations en COD en inter-crue sont inférieures à 5 mg.l^{-1} . Ces concentrations inter-crues sont maximales en automne et en hiver, et minimales au printemps, été.

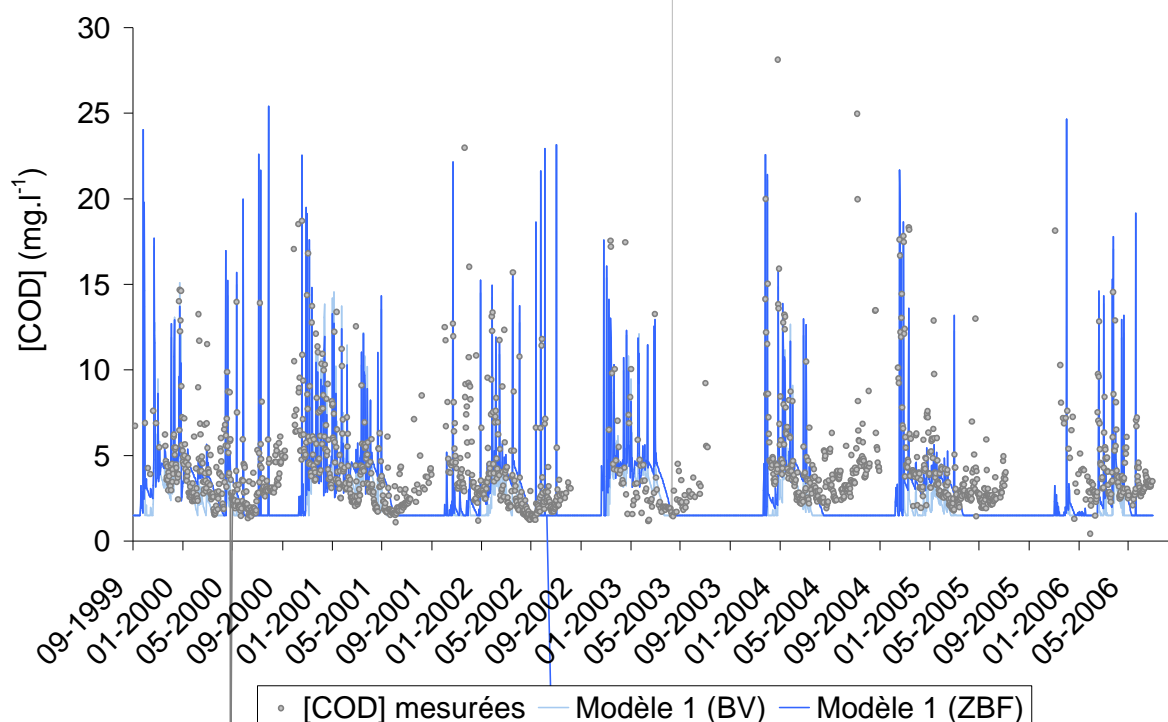


Figure VI.12 : Modélisation des concentrations avec le modèle N°1 (approche BV et ZBF, concentrations constantes, pas de production autochtone).

Les résultats de la simulation des concentrations en COD pour 2 années humides et pour 2 années sèches est sont présentées plus en détail respectivement dans la Figure VI.13 et Figure VI.14. Pour les années humides, les résultats montrent que les pics de concentrations en crue en début d'année ainsi que la décroissance des concentrations en COD hors crue entre mars et juillet sont bien modélisés. Durant les périodes hivernale et printanière des années sèches les concentrations en COD

sont aussi globalement bien simulées (pics de crue et inter-crue). Cependant, pour les années sèches, le modèle sous-estime très fortement les concentrations en COD hors crue à la reprise des écoulements. Ce décalage existe aussi pour les années humides mais son amplitude est moindre. Les concentrations hors crue durant la période estivale sont aussi clairement sous estimées dans les deux cas. En effet, nous ne simulons pas l'augmentation des concentrations en COD qui accompagne la diminution des débits en été. Durant cette période les pics de crue sont aussi mal simulés. Plus ponctuellement, les valeurs des pics de concentrations en crue, en février-mars 2000, sont très nettement sous-estimées. Enfin pour les années humides et sèches nous surestimons généralement les concentrations en COD des pics de crues en fin d'hiver.

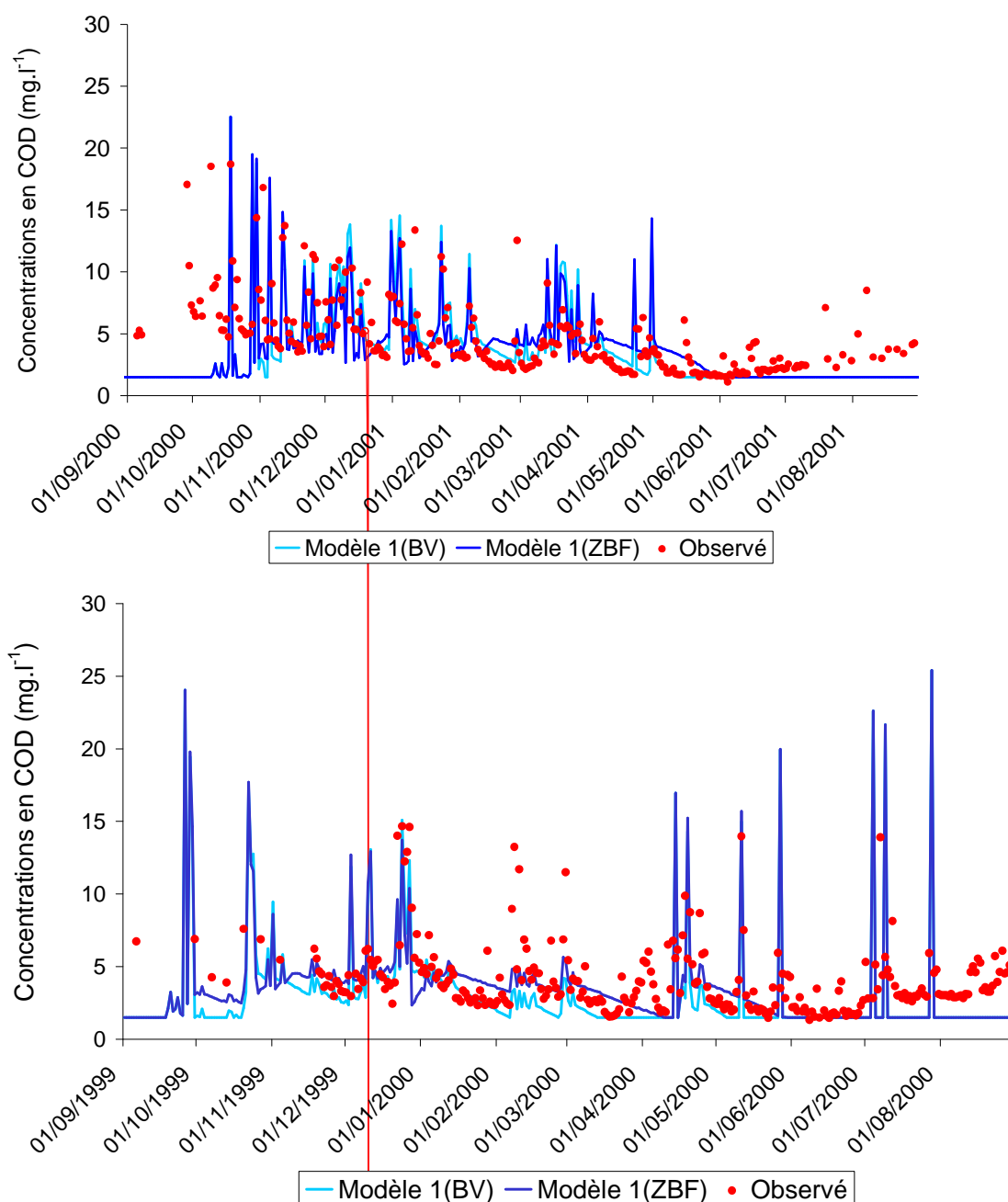


Figure VI.13 : Comparaison entre les concentrations en COD mesurées et simulées avec le modèle n°1 pour deux années humides.

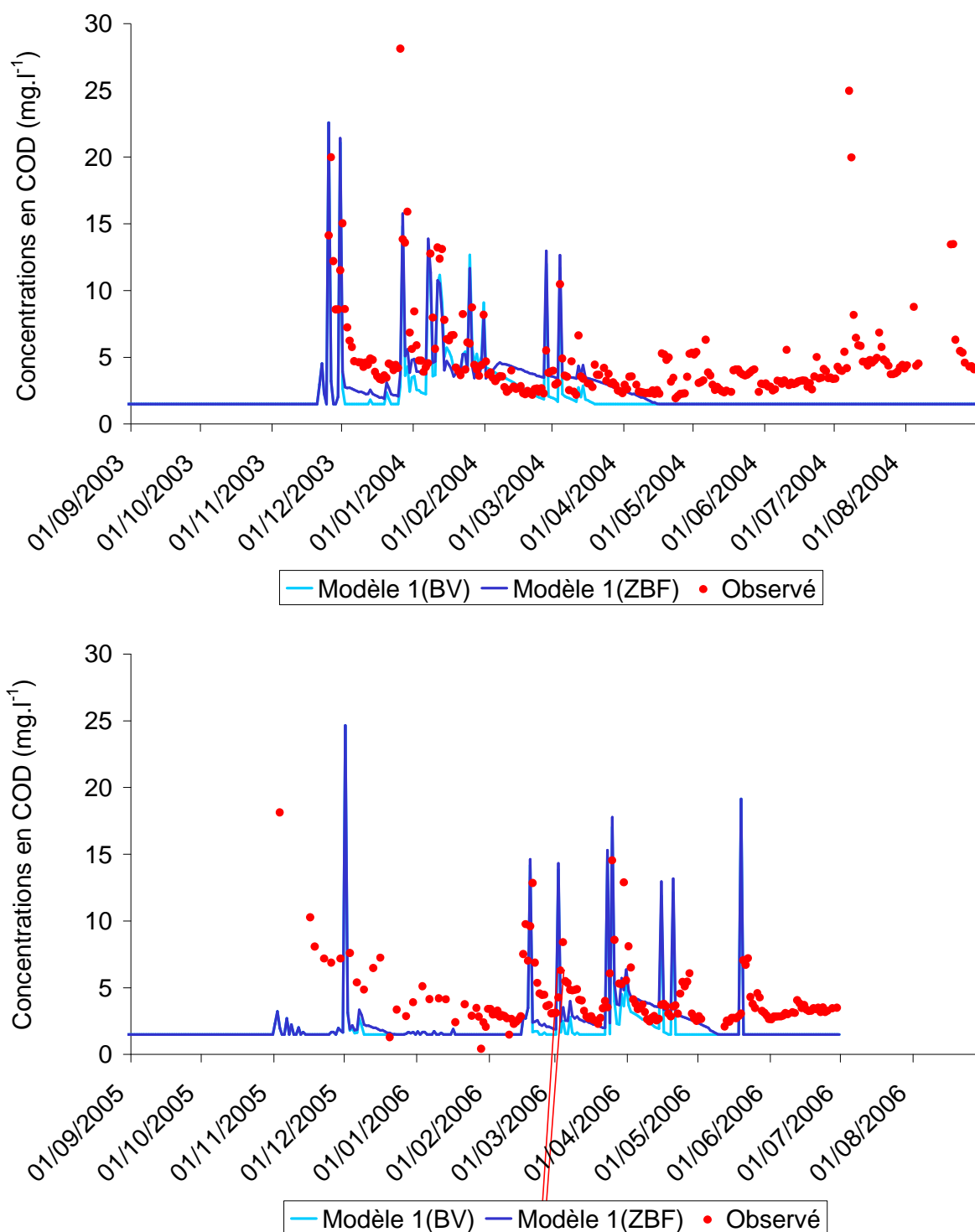


Figure VI.14: Comparaison entre les concentrations en COD mesurées et simulées avec le modèle n°1 pour deux années sèches.

Les flux annuels de COD observés à l'exutoire ont été calculés à partir de l'estimateur de Beale. Les exportations de COD les plus importantes ont été observées sur la période 1999-2001, atteignant un maximum de 23 tonnes pour l'année 2000-2001. Pour les années sèches, les flux estimés varient entre 3 et 7 tonnes par an. Les flux simulés connaissent des variations semblables.

Sur l'ensemble des données la différence absolue entre les flux annuels observés et simulés par rapport aux flux annuels observés est comprise entre 3 et 40% pour la méthode ZBF et entre 1% et 42% pour la méthode BV (Figure VI.15). La médiane des erreurs absolues sur l'ensemble des données est de 15% et 11%, respectivement pour la méthode BV et ZBF. On observe clairement sur cette figure que les moins bons résultats sont obtenus pour les années très sèches (e.g. 2004-2005 et 2005-2006).

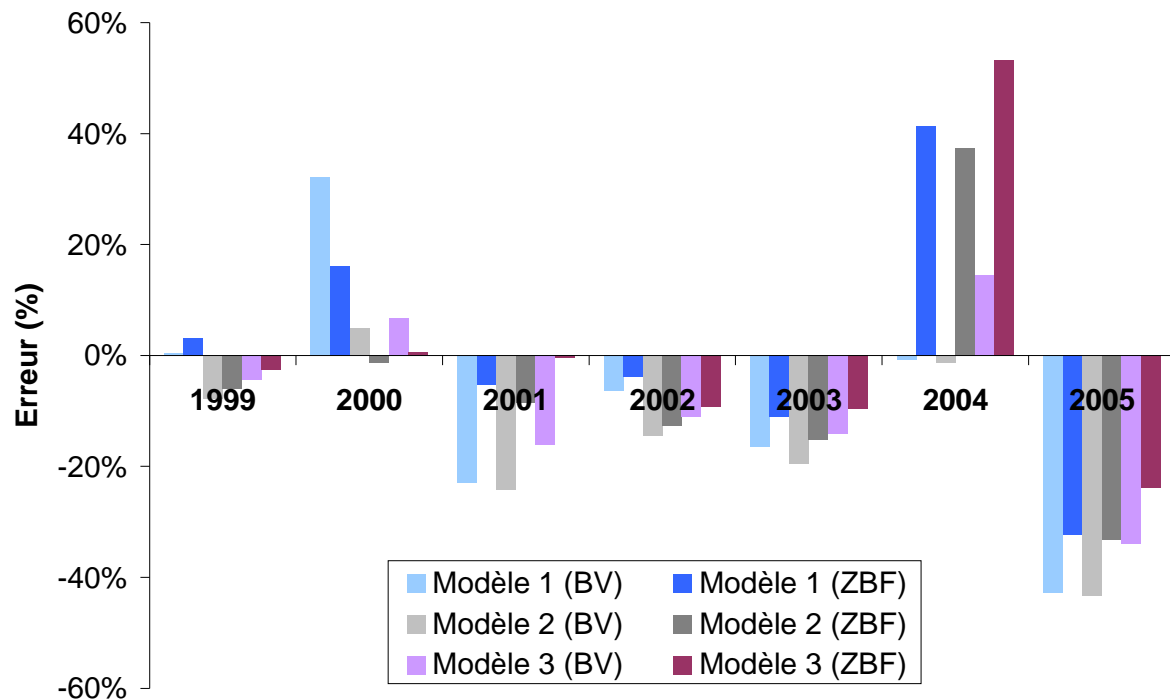


Figure VI.15 : (Flux de COD observés annuels – Flux de COD simulés annuels) par rapport aux flux observés annuels. Les années représentées sont des années hydrologiques.

Les contributions respectives des différents écoulements à l'alimentation en eau et en COD du cours d'eau sont présentées respectivement sur la Figure VI.11 et la Figure VI.16. L'approche BV montre que pour les années sèches le principal contributeur en eau est le compartiment profond. Cependant la contribution massique de COD du réservoir profond est inférieure à 30 % sauf pour les années 2004-2005 et 2005-2006 où les flux représentent respectivement 43 et 35 % du flux total de COD exporté à l'exutoire du bassin versant. Pendant les années humides, le cours d'eau est principalement alimenté en COD par le compartiment de subsurface. En 1999-2000 et 2000-2001, la contribution massique annuelle de ce compartiment au cours d'eau est de 38 et 41 %, respectivement.

Les différences inter-annuelles de contribution pour l'approche ZBF sont moins marquées que pour l'approche BV. En moyenne, la moitié de l'eau provient du réservoir profond et l'autre des réservoirs de surface (subsurface+ruissellement). En terme de flux de COD, les écoulements de surface fournissent entre 1999 et 2006 entre 75 et 90 % du flux total exporté à la rivière.

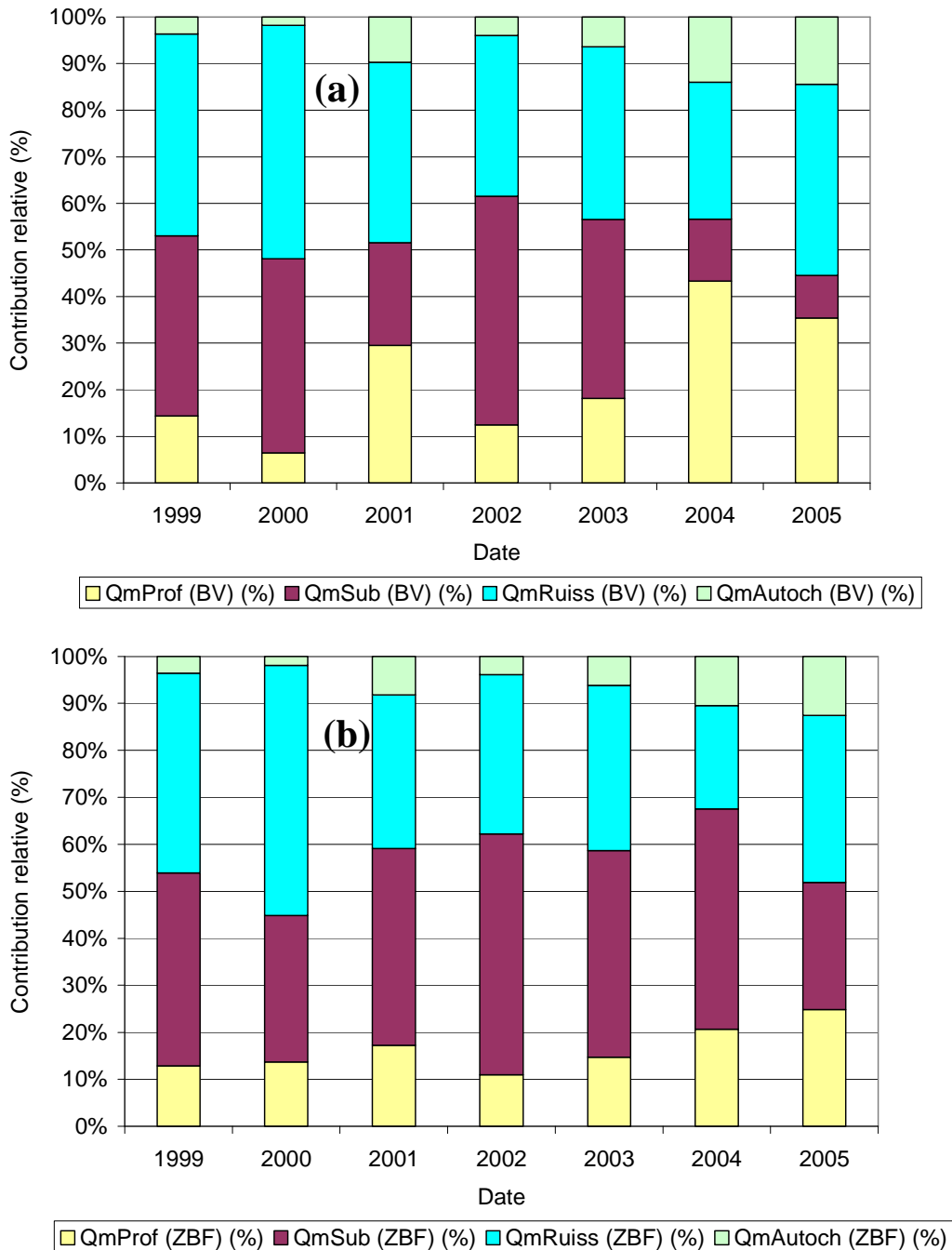


Figure VI.16 : Moyennes annuelles des contributions massiques relatives en COD des différents écoulements selon l'approche BV (a) et selon l'approche ZBF (b). Les années représentées sont des années hydrologiques.

3.2.2. Intégration d'une diminution des concentrations des contributions superficielles (Modèle n°2)

L'hypothèse de flush est la base de notre second modèle au sein duquel nous ne considérerons plus des réservoirs à concentrations constantes mais variables dans le temps. Les réservoirs soumis au processus d'épuisement du stock en fonction des flux d'eau sont les réservoirs

associés à l'écoulement de subsurface et au ruissellement. Les concentrations en COD du réservoir de ruissellement varient entre 30 mg.l⁻¹ et 20 mg.l⁻¹ pour les deux approches; celles du réservoir de subsurface varient entre 5 mg.l⁻¹ et 3,3 mg.l⁻¹, et entre ou 5 mg.l⁻¹ et 2,5 mg.l⁻¹ pour l'approche BV et ZBF, respectivement (Figure VI.17).

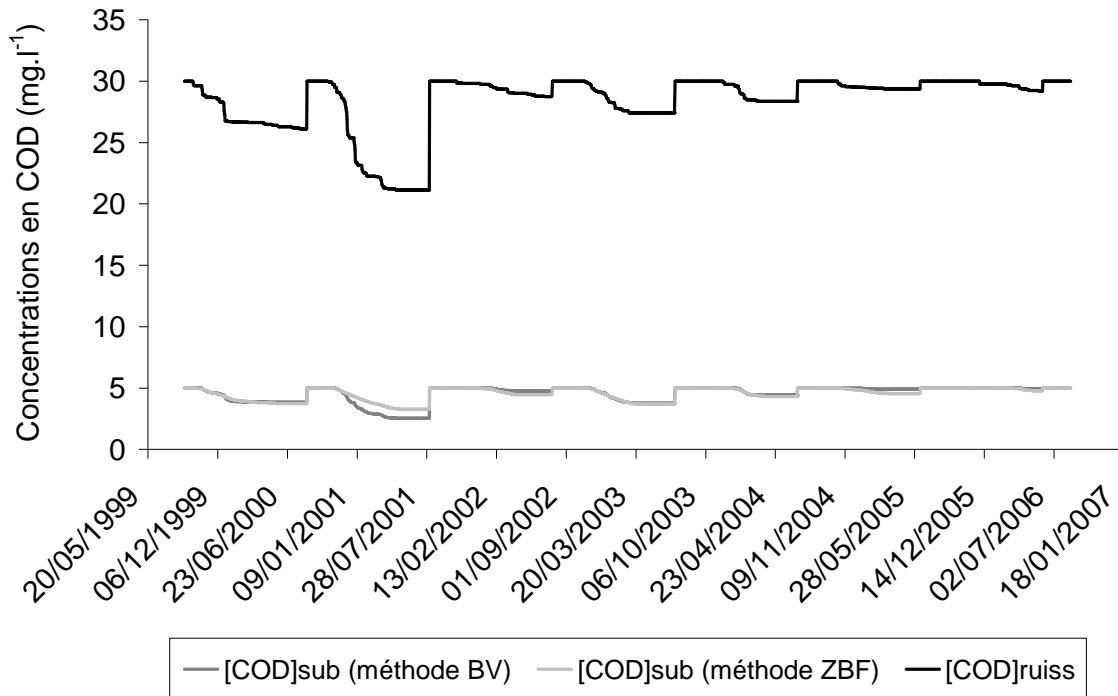


Figure VI.17 : Evolution des concentrations en COD pour les écoulements de surface et subsurface (modèle n°2 selon la méthode employée).

Sur l'ensemble des données la différence entre les flux annuels observés et simulés par rapport aux flux annuels observés est comprise entre 1% et 53% pour l'approche ZBF et entre 4% et 34% pour l'approche BV (Figure VI.19). La médiane des erreurs absolues sur l'ensemble des données est de 14% et 12%, respectivement pour l'approche BV et ZBF.

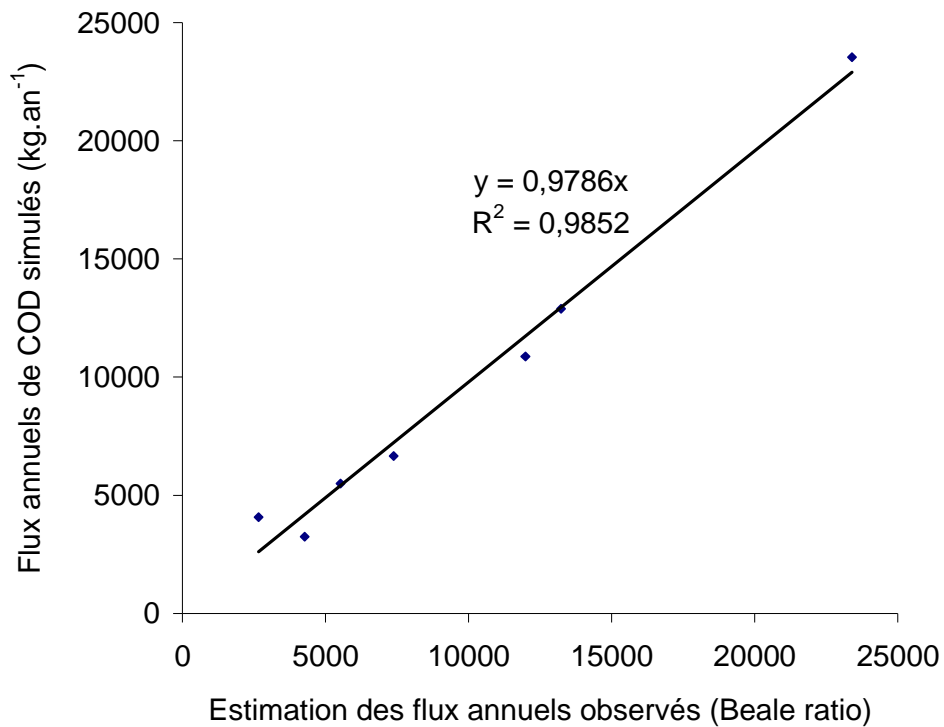


Figure VI.18 : Relation entre les flux annuels de COD exportés calculés à partir de l'estimateur de Beale et les flux annuels de COD simulés (approche n², modèle 3).

Pour les années très humides (i.e 1999-2000 et 2000-2001) l'intégration du processus d'épuisement du stock a notamment permis de mieux simuler la dynamique des concentrations pour les périodes d'inter-crue hivernales, et la diminution des pics de COD dans la première partie de la saison humide (Figure VI.19). Cependant, son influence semble très modérée sur des années moyennes et sèches (Figure VI.20). Le Nash sur les flux de COD à l'exutoire a gagné entre cinq et dix points suivant la méthode utilisée. La RMSE évalue l'erreur sur les concentrations à 3 mg.l⁻¹ (Tableau). Malgré la prise en compte du processus d'épuisement, les pics de crue de fin d'hiver restent en général surestimés.

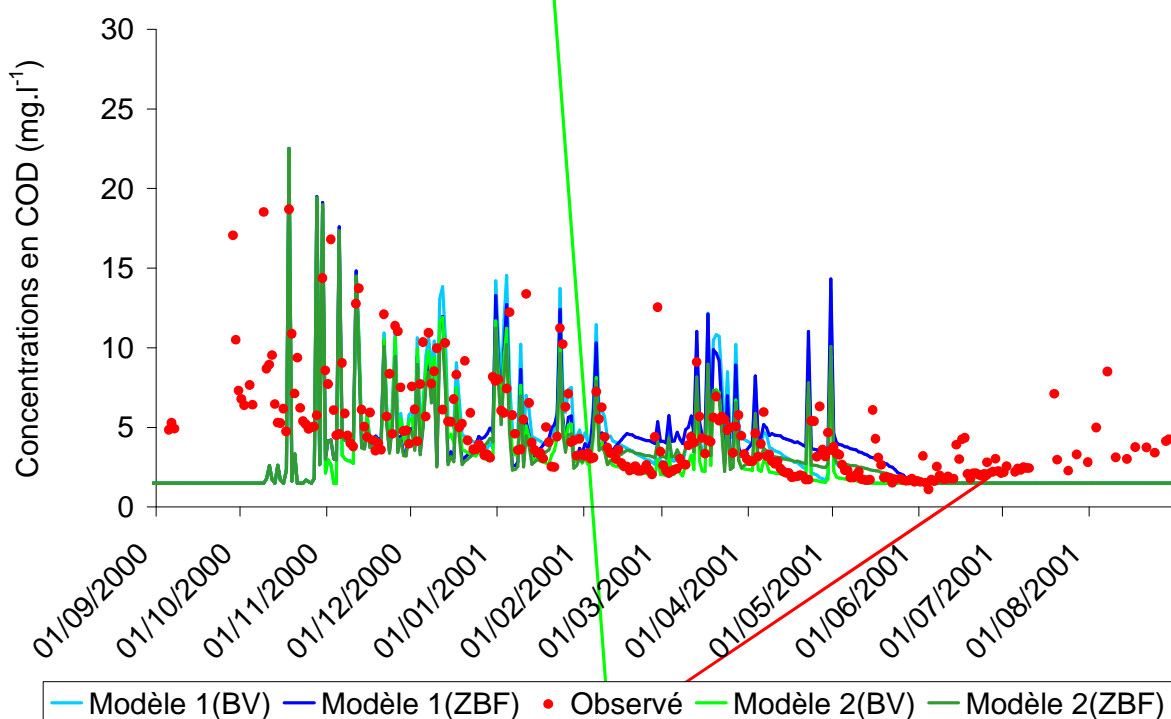
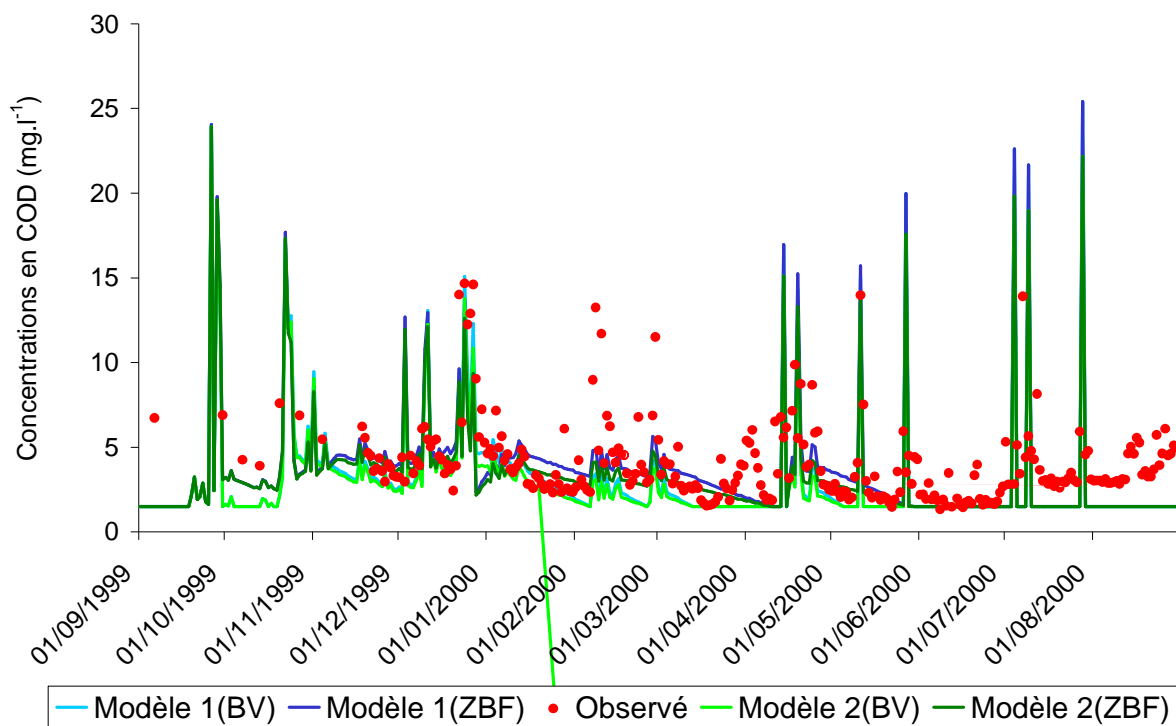


Figure VI.19 : Comparaison entre les concentrations en COD mesurées et simulées avec le modèle n°1 et 2 pour deux années humides.

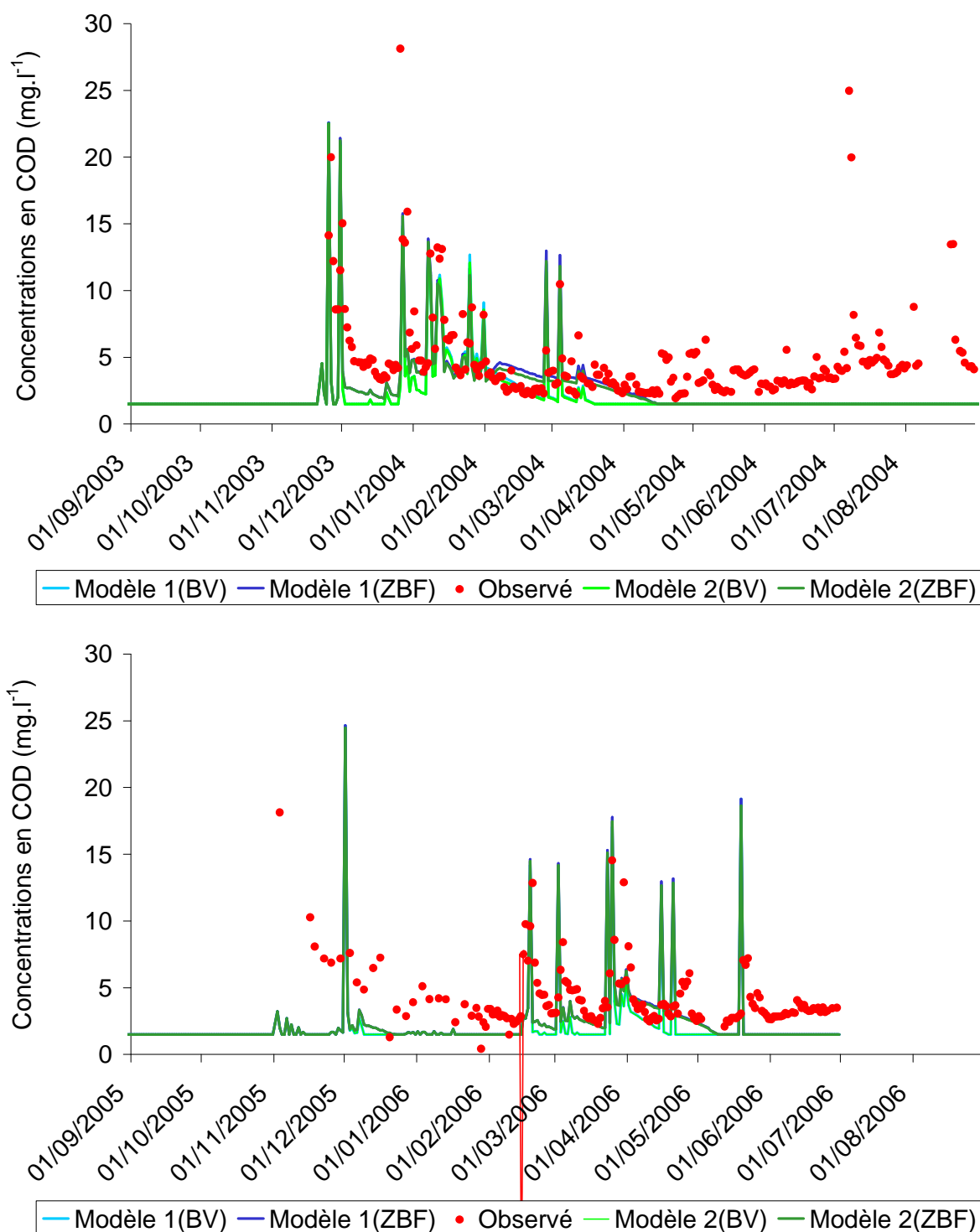


Figure VI.20 : Comparaison entre les concentrations en COD mesurées et simulées avec le modèle n°1 et 2 pour deux années sèches.

3.2.3. Intégration d'une fonction de production autochtone (Modèle n°3)

La sous-estimation des concentrations en COD en été et en automne en période d'inter crue appuie l'idée que la part de la production autochtone devient prépondérante en période estivale.

La différence entre les flux annuels ébservés et simulés en intégrant cette composante est comprise entre 1 et 10% pour l'approche ZBF (Figure VI.16). Seule l'année 2005 se démarque des autres par une différence évaluée à près de 50%. Pour l'approche BV cette différence est comprise entre 4 et 15% pour toutes les années sauf pour l'année 2005-2006 où cette différence atteint 33%. La médiane des erreurs sur l'ensemble des données est de 14% et 9%, respectivement pour l'approche BV et ZBF (Figure VI.16).

Les résultats montrent que l'introduction d'une fonction de production autochtone permet de mieux simuler les concentrations en COD en période d'inter-cruée en été et à la reprise des écoulements. Au fil de l'été, à mesure que les débits diminuent, les concentrations en COD simulées augmentent (Figure VI.21 et Figure VI.22). D'autre part les concentrations en COD simulées à la reprise des écoulements ont triplées passant de 1,5mg.l⁻¹ à 4,5mg.l⁻¹. Après intégration de la production autochtone, on améliore la RMSE de 10% dans tous les cas testés (Tableau). Cette hypothèse a peu d'importance sur les valeurs du critère de Nash car la production autochtone n'a de l'influence que pendant les périodes estivales, périodes où les débits sont très faibles. Le poids de ces valeurs simulées sur les flux reste très faible.

	Modèle 1		Modèle 2		Modèle 3	
	Méthode BV	Méthode ZBF	Méthode BV	Méthode ZBF	Méthode BV	Méthode ZBF
Flux de COD (Nash)	48,57	54,18	60,17	59,86	60,24	59,90
Concentrations en COD (RMSE)	3,6	3,48	3,54	3,41	3,23	3,11

Tableau VI.1 : Comparaison statistique de la qualité des simulations des concentrations et flux journaliers de COD des différents modèles.

Statistiquement le modèle qui simule le mieux les variations de concentrations en COD au cours d'eau est le modèle n°3, intégrant la diminution des concentrations des réservoirs de surface suite à leur lessivage et la production de COD autochtone en été. A l'échelle annuelle le coefficient de régression entre les flux calculés à partir de l'estimateur de Beale et les flux de COD simulés (modèle n°3, approche ZBF) est de 0.98 (Figure VI.18).

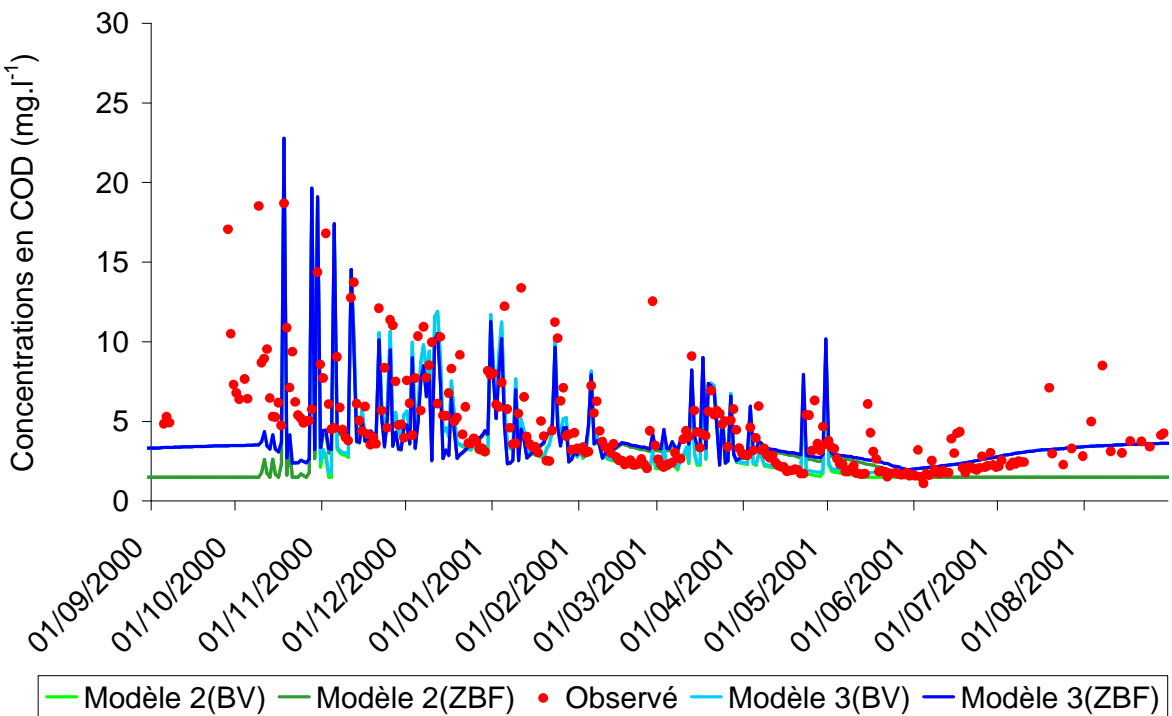
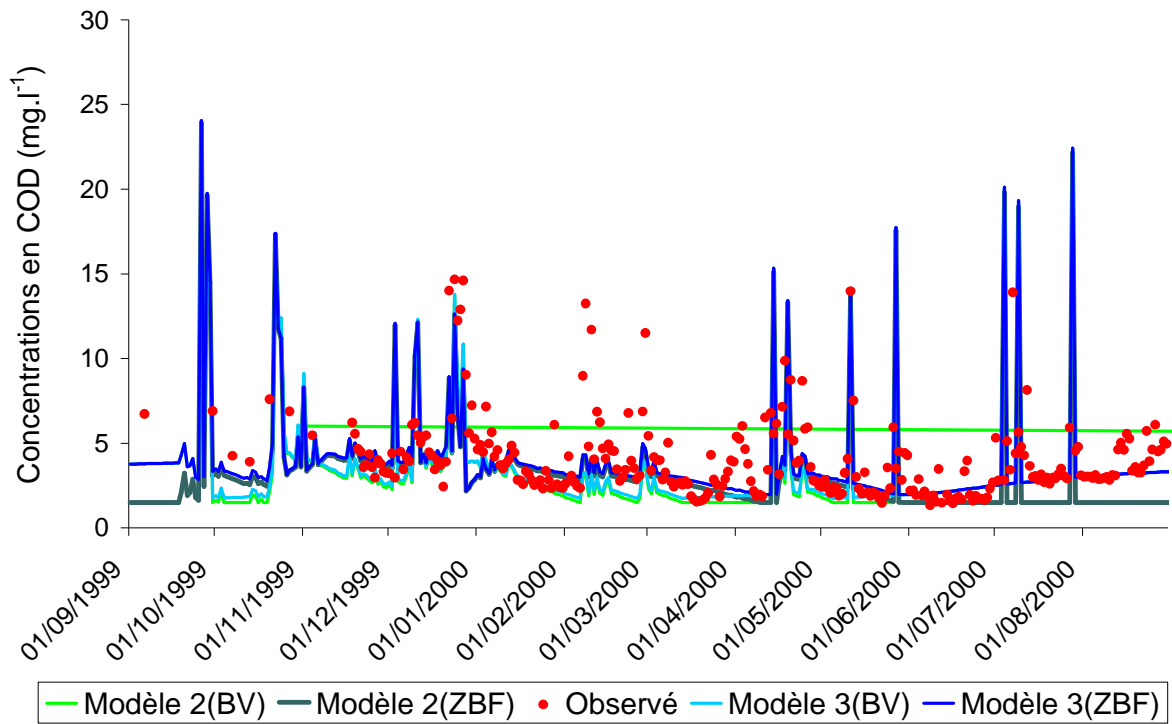


Figure VI.21 : Comparaison entre les concentrations en COD mesurées et simulées avec le modèle n°2 et n°3 pour deux années humides.

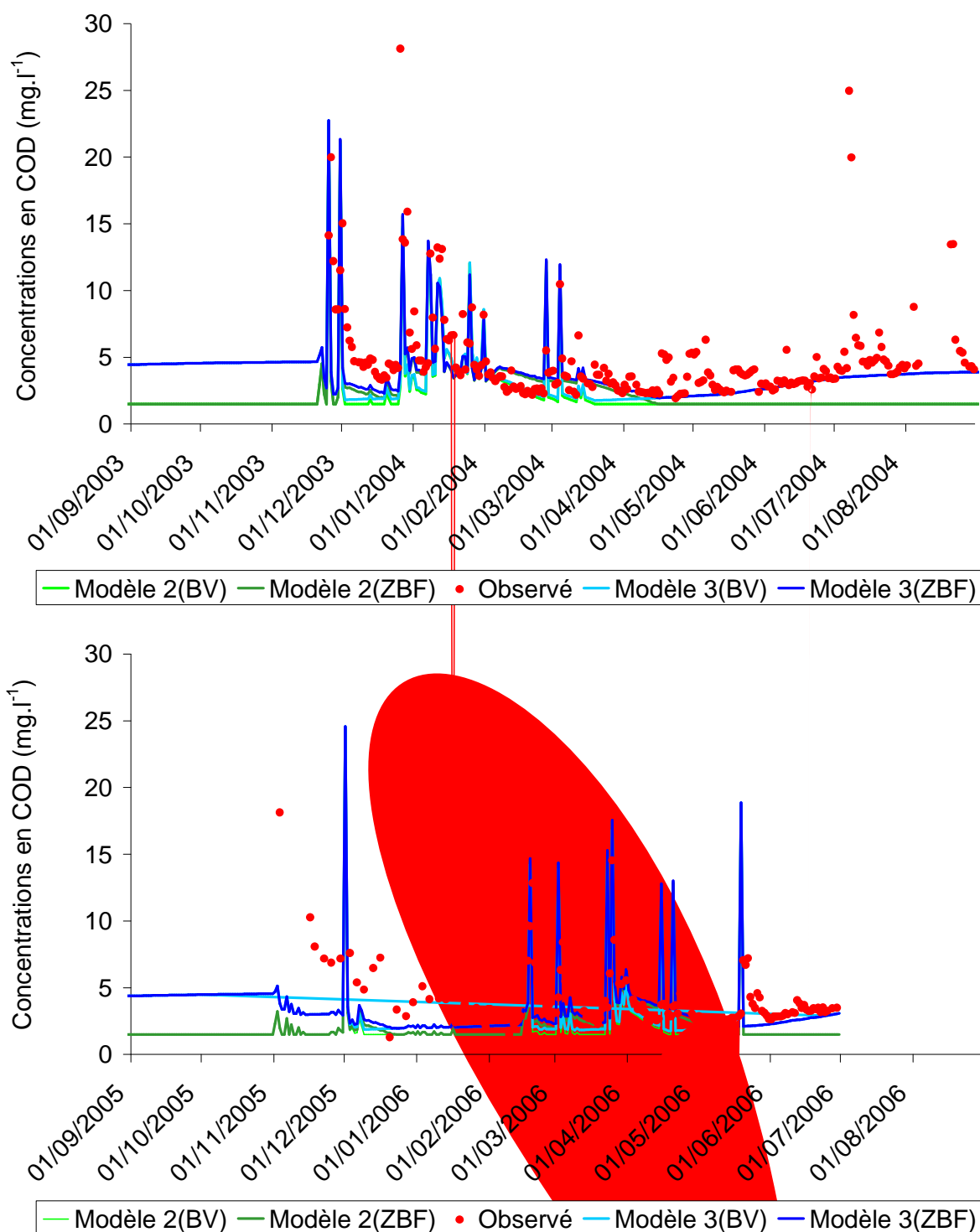


Figure VI.22 : Comparaison entre les concentrations en COD mesurées et simulées avec le modèle n² et n³ pour deux années sèches.

4. Discussion

4.1. Hypothèses de fonctionnement

Nous avons construit dans cette étude un modèle simple pour décrire et caractériser les variations temporelles des concentrations et des flux de COD à l'exutoire du bassin versant de Kervidy. Les hypothèses testées à l'aide de ce modèle concernent 1) le type et la localisation des sources et 2) la stationnarité ou l'évolution dans le temps de leur concentration en COD. repose sur l'identification des sources de COD et sur leurs variations dans le temps. Notre modèle utilise le modèle hydrologique TopModel pour simuler les flux d'eau qui traversent les différents réservoirs susceptible de contribuer au transfert du COD.

4.1.1. Modèle 1 : Identification des compartiments contributeurs et efficience du modèle.

La première hypothèse testée a permis de confirmer que les horizons superficiels des sols des zones humides de bas fond sont les principales sources de COD à la rivière. Les concentrations en COD déterminée par calage du modèle des réservoirs de surface, de subsurface et profond participant aux écoulements et au transfert de COD sont respectivement de 30 mg.l⁻¹, 5 mg.l⁻¹ et 1 mg.l⁻¹. Une analyse de l'évolution verticale des teneurs en COD dans les zones humides de bas fond du bassin versant, effectuée entre janvier et juillet 2005, a mis en évidence une forte chute des teneurs en COD avec la profondeur. La teneur moyenne en COD mesurée a ainsi été de 28 mg.l⁻¹ entre 5 et 40 cm, contre seulement à 1.5 mg.l⁻¹ en dessous de 40 cm. D'autre part, les quatre composantes identifiées lors de la décomposition au pas de temps horaire des évènements de crues (voir Chapitre III) ont livré des concentrations en COD d'environ 1 mg.l⁻¹ (nappe profonde), 2,5 mg.l⁻¹ (ruissellement), 5 à 12 mg.l⁻¹ (nappe superficielle de versant) et 15 à 26 mg.l⁻¹ (zones humides).

Il n'y a pas de correspondance immédiate entre les teneurs livrées par la décomposition des épisodes de crues et celle fournie par la modélisation des chroniques journalières. Ce résultat n'est pas réellement surprenant. En effet, le ruissellement dilué visible à pas de temps court correspond à une contribution majoritaire d'eau de pluie, transféré très rapidement (échelle horaire) et qui, de ce fait, n'est pas détectable au pas de temps journalier. Ainsi, le compartiment défini dans TopModel comme correspondant au ruissellement correspond en réalité plus vraisemblablement à un mélange d'écoulements rapides (exfiltration, ruissellement, écoulement provenant de la partie la plus superficielle de l'horizon organique), certains fortement chargés en COD, qu'à du ruissellement pur. La composante "écoulement de subsurface" du modèle, quant à elle, correspond probablement au mélange entre de l'eau issue de la nappe superficielle de versant et du ressuyage des horizons organiques.

Les résultats des modélisations réalisées avec ce premier modèle sont assez fidèles. En effet, les pics de concentrations en crue en début d'année sont relativement bien simulés, comme l'est la décroissance des concentrations en COD hors crue entre mars et juillet (Figure VI.13). De plus,

durant les périodes hivernale et printanière des années sèches, les concentrations en COD sont globalement bien simulées (pics de crue et inter-crue; Figure VI.15). Cependant, des désaccords entre modèle et réalité sont observés. D'une part, durant les périodes hivernales et printanières des années humides, le modèle tend à surestimer les concentrations, notamment avec la méthode ZBF (Figure VI.14). D'autre part, pour les années humides comme pour les années sèches, le modèle tend à surestimer les concentrations en COD des pics de crues en fin d'hiver. Cette dernière surestimation peut s'expliquer de trois façons :

- il peut s'agir d'un artefact lié au pas de temps des chroniques utilisées. En effet, et comme le montre la comparaison des échantillonnages à pas de temps fins et journaliers (voir Chapitre III), l'adoption d'un pas de temps journalier conduit à sous-estimer assez nettement les pics de concentrations en COD, surtout pour des crues de moyenne amplitude.
- la contribution relative des écoulements estimée par le modèle peut être entachée d'erreurs. L'identification des contributions reste en effet incertaine (voir remarques ci-dessus). Or, les résultats sont très sensibles aux erreurs, notamment celles commises sur la contribution du ruissellement, très riche en COD. Seule une modélisation spatialisée à un pas de temps plus fin permettrait d'être plus précis sur la décomposition des écoulements.
- les concentrations des contributions superficielles en fin d'hiver peuvent être surestimées si les stocks de COD s'épuisent au cours de la saison humide.

Le second modèle vise à tester cette dernière explication.

4.1.2. Modèle 2 : test de l'hypothèse d'épuisement du stock au cours de l'hiver

L'amélioration des simulations obtenues en années humides avec le second modèle (Figure VI.20) tend à montrer que le stock de COD diminue lorsque les hivers sont très pluvieux. Le stock de COD se reconstruit en été et est ensuite lessivé pendant les périodes de hautes eaux. Ce processus permet de bien simuler la décroissance des concentrations hors crues qui débute après la reprise des écoulements (Figure VI.20). Les variations des concentrations en COD du ruissellement varient entre 30 et 21 mg.l⁻¹, au maximum, la concentration la plus basse étant atteinte à la fin de l'hiver 2000-2001 (Figure VI.18). Des mesures mensuelles effectuées dans les sols (0-40cm) des zones humides de bas fond du bassin versant entre janvier et juillet 2005 ont montré que les concentrations en COD diminuaient dans ces sols de 35 et 20 mg.l⁻¹ sur la période. La diminution des concentrations en COD simulées par le modèle est donc dans la gamme des diminutions observées sur le terrain. Il reste que le modèle simule des épuisements très faibles voire négligeables pour les années sèches ou à pluviométrie moyenne, indiquant soit que le stock se reconstitue en partie durant l'hiver ces années, soit qu'il est suffisamment important pour n'être affecté que par de forts abats d'eau.

La bonne représentation des pics de crue à la reprise des écoulements (Figure VI.20) obtenue en réinitialisant les concentrations en COD des trois réservoirs inclus dans le modèle à la même valeur chaque année laisse penser que les conditions hydro-climatiques antécédentes influent peu sur

les concentrations de ces réservoirs en début/fin d'automne, et par voie de conséquence sur les concentrations observées dans le cours d'eau à cette même période. Brooks et al. (1999) ont inversement souligné d'importantes variations des stocks de COD d'une année à l'autre dans les horizons superficiels des sols, et c'est aussi ce que laisserait suggérer la bonne relation observée dans cette étude entre niveau de nappe estival et concentration en COD à la reprise des écoulements (voir Chapitre IV). Cependant, la forte incertitude sur les valeurs exactes des pics de COD lors des petites crues de reprise d'écoulement rend incertaine cette dernière corrélation, et le paradoxe entre ce résultat et celui issu de la modélisation n'est donc peut-être qu'apparent.

Bien que les concentrations des crues hivernales soient mieux simulées que par le modèle 1, le modèle 2 continue de surestimer de nombreux pics de fin d'hiver/printemps, indiquant que le modèle surestime probablement la part du ruissellement à cette période.

Malgré une amélioration globale de la simulation des concentrations en COD, il subsiste encore quelques points mal simulés : (i) les pics de crue pendant la période estivale, (ii) la sous estimation des concentrations hors crue à la reprise des écoulements et (iii) la sous estimation des concentrations hors crue de la période estivale.

Concernant la mauvaise simulation de certains épisodes pluvieux estivaux (cas notamment de l'été 2004; Figure VI.21) il convient de souligner que le modèle ne simule que très peu ou pas d'écoulement de subsurface ni de ruissellement pour ces épisodes (voir Figure VI.11). Le déficit de saturation, calculé à l'échelle du versant ou de la zone de bas fond, ne permet pas de simuler d'écoulement de subsurface ou de ruissellement lors de ces épisodes. Cependant, d'après plusieurs travaux menés sur le bassin versant de Kervidy (Crave et Gascuel-Oudou, 1997 ; Gascuel-Oudou et al., 1998 ; Gineste, 1998), les zones saturées de bas fond ne sont pas des unités spatialement homogène et continues. Il peut donc, suite à une grosse averse, se former localement sur certaines petites zones des écoulements rapides très chargés en COD. A nouveau, la solution pour mieux considérer cette hétérogénéité des zones de bas fond serait d'aborder la modélisation de la dynamique du COD de façon spatialisée.

En ce qui concerne la sous-estimation des concentrations hors-crue à la reprise des écoulements, deux explications sont proposées. Premièrement, ce décalage peut provenir d'une erreur issue du formalisme utilisé dans TopModel. Dans ce modèle, la recharge se fait sur tout le bassin versant alors que la réalité est peut-être c

La dernière observation concerne la sous estimation des concentrations en COD durant la période estivale. L'intégration de la production autochtone permettrait peut-être là-aussi d'expliquer l'augmentation des concentrations en COD en été, alors que les débits diminuent et que les sources principales de COD sont déconnectées du réseau hydrographique.

Les deux actions qui permettraient d'améliorer la qualité des simulations pour les concentrations en COD au cours d'eau sont donc (i) d'utiliser un modèle spatialisé et (ii) d'intégrer au modèle un mécanisme identifié comme étant de la production autochtone.

Le troisième modèle vise à tester cette dernière hypothèse.

4.1.3. Modèle 3 : la production autochtone

L'amélioration des simulations obtenues par le troisième modèle montre que la prise en compte de la production autochtone est essentielle si l'on souhaite reproduire l'augmentation générale des concentrations estivales en COD (Figures VI.22 et VI.23). Après intégration de la production autochtone, on améliore la RMSE de 10% dans tous les cas testés (éprouvage de subsurface et de ruissellement; méthode de décomposition BV ou méthode ZBF). La production autochtone permet aussi de mieux simuler les concentrations en COD en période d'inter-cruée lors de la reprise automnale des écoulements. Néanmoins, le modèle sous-estime encore les concentrations en COD observées à ces périodes. Ce décalage peut s'expliquer par une recharge de nappe non-homogène. L'utilisation d'un modèle spatialisé semble définitivement s'imposer si l'on souhaite prendre en compte la variabilité spatiale de la recharge de la nappe. Rappelons pour finir que cette production autochtone est négligeable en termes de flux de COD exporté.

4.2. Comparaison méthode BV – méthode ZBF

Les deux méthodes utilisées pour le calcul de la contribution de l'écoulement de subsurface sont une première illustration de l'intérêt potentielle d'une modélisation spatialisée des transferts de COD. Ces deux approches ont été paramétrées pour que les contributions relatives moyennées sur l'ensemble de la chronique soient identiques. Les analyses statistiques montrent que la méthode ZBF est globalement plus pertinente que l'approche BV, que ce soit sur les flux annuels calculés ou sur les concentrations journalières (Figure VI.23). Ce constat est en apparence contradictoire avec les conclusions des chapitres précédents. En effet, nous avons identifiés l'extension spatiale des zones saturées comme un facteur de contrôle important des concentrations en COD au cours d'eau. L'une des raisons probables de cette contradiction apparente est que, dans les deux méthodes, l'extension spatiale des zones humides est prise en compte dans le calcul de la contribution du ruissellement, elle-même très déterminante dans le niveau de concentration, du moins en crue. Une autre différence majeure entre les deux approches est l'allongement de la durée de contribution de l'écoulement de subsurface, à des périodes où l'extension de la zone humide est assez faible. D'autre part, pour des années sèches, l'approche BV fournit très peu d'écoulement de subsurface (Figure VI.11). Or, la dynamique de la nappe dans les zones de bas fonds montre bien que ces sols sont saturés, même pour les années sèches et donc qu'il existe bien un écoulement de subsurface. Ces résultats

renforcent l'idée que les variations des concentrations en COD sont déterminées par la dynamique de la nappe dans les zones de bas fonds.

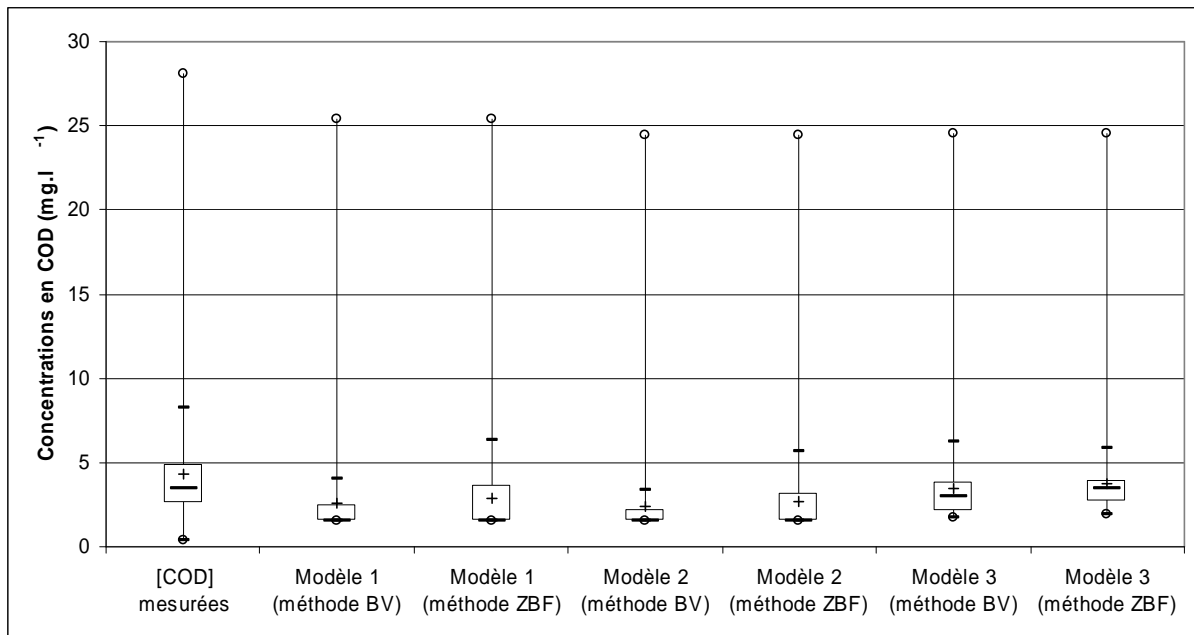


Figure VI.23 : Boîtes à moustaches pour les concentrations en COD mesurées et simulées.

4.3. Comparaison avec des modèles existants

La modélisation des concentrations en COD à l'échelle du bassin versant a déjà été tentée par d'autres équipes (Grieve et al., 1991 ; Hornberger et al., 1994 ; Boyer et al., 1996 ; 2000). A part pour le modèle de Grieve et al. (1991), tous les autres ont utilisé TopModel comme modèle hydrologique. Les principales différences entre le

Le dernier point, relatif à la décomposition de l'hydrogramme, constitue un apport original de notre approche, en adoptant un formalisme plus conforme à la logique de TopModel et en proposant une première ébauche de spatialisation, certes au prix de l'introduction de paramètres supplémentaires.

5. Conclusion et perspectives

Le modèle construit a permis de reproduire les variations des flux et des concentrations en COD à l'exutoire du bassin versant de Kervidy. Les bonnes simulations obtenues ont confirmé que (i) la source principale de COD se situe dans les horizons superficiels des zones de bas de versant, (ii) l'appauvrissement de ce stock n'est sensible que lors des hivers très humides et (iii) que la production autochtone joue un rôle important dans le contrôle des variations des concentrations en COD au cours d'eau en période estivale et à la reprise des écoulements en début d'automne.

Certains points restent imparfaitement résolus, tels que la surestimation des pics de crue en fin d'hiver et la sous-estimation des concentrations en COD en période d'inter-crue à la reprise des écoulements. Une voie d'amélioration prometteuse repose sur l'utilisation d'un modèle distribué. Ce type d'approche permettrait une simulation moins lissée de la dynamique de la nappe dans les zones de bas de versant, et pourrait améliorer la décomposition des écoulements. L'introduction d'une fonction de production nette de COD dans les zones humides permettrait peut-être de mieux comprendre l'équilibre entre production et exportation de COD au-delà de la période de hautes eaux hivernales, et éviterait la réinitialisation arbitraire des stocks à chaque début de saison, ouvrant par là-même la voie à une meilleure compréhension des déterminismes non liés au transfert.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'augmentation des concentrations en COD observée ces dernières années dans un grand nombre de rivières d'Europe et du monde est porteuse de forts enjeux environnementaux, mais ces causes sont encore mal identifiées. Elle fait actuellement l'objet de recherches actives, dans différents contextes et à différentes échelles temporelles et spatiales.

L'état de l'art dressé en début de cette thèse a montré que la compréhension de cette évolution passait par une compréhension accrue des mécanismes de transfert du COD des sols vers les rivières et du rôle de l'hydro-climat et de sa variabilité sur la production et le transfert de COD. Ce même état de l'art a montré l'importance de conduire des investigations sur des bassins versants agricoles, les études conduites jusqu'ici ayant ciblées des bassins versants forestiers ou alpins.

Notre étude vise à contribuer à cet effort de recherche en se situant dans un contexte agricole tempéré, à l'échelle d'un petit bassin versant. Dans ce contexte nous avons analysé des séries temporelles de concentrations en COD sur des périodes allant de l'heure à 7 années en référence aux variations hydro-climatiques observées (pluviométrie, température de l'air et de l'eau, débit, hauteur des nappes).

Les objectifs de ce travail étaient (i) de décrire finement les variations événementielles, saisonnières et pluri-annuelles des flux et des concentrations en COD observées, (ii) d'identifier et de hiérarchiser les mécanismes responsables de ces variations, (iii) de tenter une première quantification de ces mécanismes, via la modélisation, afin de tester les hypothèses explicatives émises.

La stratégie adoptée pour répondre à ces objectifs s'est articulée en quatre étapes :

- une quantification des contributions en COD des différents types d'eau participant à l'écoulement de crue, au cours d'une série de crues hivernales, au moyen d'une décomposition chimique des hydrogrammes ;
- une identification des sources majeures de COD au cours d'eau et leur période de contribution dans l'année. Elle s'est basée sur l'impact des facteurs hydro-climatiques (température, variations de nappe dans la zone de bas fond, débits et précipitations) sur les variations saisonnières des concentrations en COD au cours d'eau ;
- une évaluation du rôle potentiel de ces mêmes facteurs hydro-climatiques sur la variabilité inter-annuelle des concentrations en COD, en relation avec le débat actuel sur l'éventuel rôle moteur de l'hydro-climat sur les tendances long-termes observées dans nombre de rivières mondiales et une identification des facteurs responsables de la variabilité annuelle des concentrations et des flux de COD. La méthode privilégiée ici a été l'analyse statistique des séries chronologiques disponibles sur 7 ans ;
- le test des hypothèses de fonctionnement issues des analyses précédentes, par le développement d'un modèle simple.

Synthèses des résultats

Questions abordées dans la thèse

L'étude bibliographique nous a permis de sélectionner quelques points spécifiques nécessitant un approfondissement:

- la localisation spatiale des sources de COD dans les paysages et la contribution relative des flux de surface et de subsurface. Un objectif ici était notamment de tester si les hypothèses établies sur les bassins versants alpins et forestiers s'appliquaient aussi aux bassins versants agricoles;
- la dynamique du COD en crue et l'évolution de cette dynamique lors d'épisodes de crue successifs;
- la taille du stock de COD disponible dans le sol et sa dépendance aux flux d'eau écoulés;
- l'impact des facteurs hydro-climatiques sur l'évolution à long-terme des teneurs en COD des rivières;
- l'influence du contexte agricole sur le niveau et la dynamique du COD dans les cours d'eau;
- le manque de généralité ou d'applicabilité à l'échelle paysagère des modèles de production/transfert de COD existants.

Nature et localisation spatiale des sources de COD

Nous avons montré dans ce travail que la matière organique présente dans le cours d'eau du bassin versant de Kervidy a deux origines : une origine allochtone provenant des sols et une origine autochtone (phytoplancton, plantes aquatiques, bactéries...). La décomposition d'hydrogramme de crue effectuée sur huit crues hivernales a permis d'identifier les horizons superficiels des zones de bas fonds comme la principale source de COD à la rivière en période de crue. La moyenne des contributions de ces horizons représente 80% de la quantité de COD exportée à la rivière durant ces crues.

Concernant les concentrations en COD hors-crue, deux périodes sont à considérer. De l'automne au printemps les apports allochtones sont largement prépondérants. Par contre pendant la période estivale il apparaît que les variations des concentrations en COD hors période de crue sont contrôlées par la dilution d'une source autochtone. De fait, l'augmentation des concentrations en COD au cours d'eau en période d'étiage en phase avec une diminution des débits et un enfouissement de la nappe très en dessous des horizons organiques du sol implique la participation d'une source autochtone de COD dont nous avons pu quantifier la contribution. La moyenne des apports autochtones sur les sept années étudiées a été estimée à $3 \text{ g.C.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ sur les trois mois d'été.

Dynamique du COD en crue

Sur les 8 crues échantillonnées ces contributions relatives ont la même dynamique. Au cours d'une crue l'eau de la nappe de subsurface du versant et l'eau de la nappe profonde contribuent de façon synchrone, leur participation est majeure hors période de crue et diminue au cours de l'évènement pluvieux. L'eau des horizons superficiels de la zone humide contribue en même temps que le pic de crue ou juste après et continue de contribuer pendant la phase de récession. La contribution de l'eau de pluie augmente lors de la phase ascendante et atteint un maximum au pic de crue ou juste avant. Lors de la succession des crues, il n'a pas été mis en évidence d'appauvrissement significatif du stock de COD disponible pour l'écoulement. Les variations observées dans les pentes des relations débits concentrations peuvent s'expliquer par les variations des contributions relatives des différents types d'eau.

Impact des facteurs hydro-climatiques sur l'évolution long-terme des teneurs en COD des rivières

Sur la période d'étude (1999-2006) les conditions hydrologiques et climatiques ont connu une forte variabilité avec des années exceptionnellement sèche et humide. Malgré ces fortes variations de température et de hauteur de nappe, les concentrations moyennes annuelles en COD sont restées stables. Sur la même période plusieurs variables hydro-climatiques telles que les hauteurs de nappe moyennes dans la zone de bas fonds, les précipitations et les débits ont montré une tendance à la décroissance n'affectant en rien l'évolution pluri-annuelle des concentrations en COD du cours d'eau. L'absence de variations des concentrations moyennes annuelles en COD face à des changements hydro-climatiques importants, observés ces 7 dernières années, tend à prouver que des facteurs tels que la température ou la profondeur de nappe ne sont pas de nature à engendrer seuls une augmentation sur le moyen et le long-terme des concentrations moyennes en COD sur un bassin versant agricole comme celui de Kervidy-Naizin. Dans le cas de ce bassin, les variables hydro-climatiques semblent avoir des effets limités à l'échelle d'une seule saison, l'automne, dont le poids très limité sur les flux annuels explique l'absence de répercussions de ces effets à l'échelle inter-annuelle.

Taille du stock de COD disponible

Dans ce travail nous avons mis en évidence l'existence de deux stocks allochtones de COD :

- une composante automnale dont la taille est clairement finie et sous la dépendance de la profondeur de nappe, sa taille augmentant avec la profondeur d'enfouissement estivale de la nappe. Très vraisemblablement le moteur "réel" de production de cette fraction est la durée d'oxygénation de l'horizon superficiel du sol, laquelle croit avec la profondeur d'enfouissement de la nappe. La source exacte de cette fraction de COD produite en été n'est pas connue avec précision. Cette source est consommée progressivement au cours de l'automne soit

parce que sa taille est limitée, soit parce que sa régénération est lente, i.e. plus lente que son transfert par les écoulements ;

- une seconde composante allochtone indépendante des conditions climatiques alimente le cours d'eau en hiver et au printemps. L'hypothèse que nous formulons est que cette composante est alimentée par le fond humique "ancien" des horizons supérieurs des sols des zones de bas fond. Les résultats de modélisation montrent que cette source s'épuise au cours de ces deux saisons notamment lors d'hivers très humides. Cependant nous n'avons pu éclaircir si la diminution hiver-printemps des concentrations moyennes en COD était due (i) à la saturation en eau des horizons sources, inhibant la production de cette fraction de COD ou (ii) à une exportation de COD supérieure à la production du fait des flux d'eau important traversant ces horizons l'hiver.

Influence du contexte agricole

Malgré la forte influence des pratiques agricoles sur la chimie du cours d'eau (les concentrations en nitrate du cours d'eau peuvent atteindre 70 mg.l^{-1}) et sur la géométrie des paysages (haies, drains, fossés...) cette étude montre que la dynamique du COD n'est pas différente de celle observée dans des bassins versants alpins ou forestiers. La dynamique des différentes sources de COD au cours d'eau à l'échelle événementielle et saisonnière en sont les preuves.

Même si les sols agricoles présentent des taux de MO inférieurs à ceux rencontrés dans des sols forestiers, celle-ci a généralement un turnover plus rapide. Ni l'une ni l'autre de ces caractéristiques ne semble n'avoir d'impact sur la dynamique du COD.

Apport de la modélisation

Nous avons, dans le dernier chapitre de la thèse, complété l'approche basée sur l'analyse de données observées in situ par un travail de modélisation. Les hypothèses avancées dans les chapitres précédents ont été testées à travers le couplage d'un module COD et d'un modèle hydrologique. Elles ont été intégrées l'une après l'autre dans le modèle. L'objectif de la modélisation n'était pas de décrire de façon parfaite la dynamique du COD au cours d'eau, mais de comprendre si l'introduction des différentes hypothèses proposées ci-avant nous rapproche de la dynamique observée.

Le modèle construit a permis de reproduire les variations des flux et des concentrations en COD au cours d'eau. Les bons résultats de l'approche de modélisation ont confirmé que :

- la source principale de COD se situe dans les horizons superficiels des zones de bas de versant,
- le lessivage de ce stock entraîne pour les années très humides un appauvrissement des apports allochtones,

- la production autochtone joue un rôle important dans le contrôle des variations des concentrations en COD au cours d'eau en période hors-cruée en été et à la reprise des écoulements en début d'automne.

Limites et perspectives de cette étude

Nature des sources de COD

Si cette étude a permis d'identifier et de localiser plusieurs sources de COD participant de manière différenciée, dans le temps et l'espace, aux flux de la rivière, elle n'a pas permis de déterminer la nature exacte de ces sources (matière végétale fraîche, biomasse microbienne, effluents agricoles...) ni, a fortiori, leurs dynamiques de production et de décomposition du COD. Pour préciser cette nature et origine, certaines zones du BV de Kervidy-Naizin pourraient servir de zones tests (ZH du Mercy), sur lesquelles des études écologiques (retombées en litière; détermination de la biomasse microbienne du sol et de sa diversité,...) et biochimiques (caractérisation moléculaire et isotopique du COD) pourraient être menées en complément de suivis réguliers du COD à différentes profondeurs du sol. Cette étape permettrait (i) de déterminer l'origine et la nature exacte du COD transféré lors des premières crues d'automne, (ii) de confirmer le rôle du fond humique ancien du sol en tant que source des apports hivernaux et printaniers, (iii) de confirmer le rôle de la production autochtone sur les concentrations en COD en période estivale.

Extension à d'autres bassins versants

Le bassin versant de Kervidy ne semble pas présenter d'augmentation tendancielle de la concentration en COD, ce qui était incontestablement un atout pour cette étude, mais présente l'inconvénient de ne pouvoir extrapoler simplement ces résultats aux autres bassins versants, nombreux, qui connaissent cette tendance. Des études complémentaires sont donc nécessaires pour déterminer ce qui distingue ces deux types de situations.

Utilisation de l'expérimentation

Nous avons identifié les horizons de surface des zones de bas fond comme la principale source de COD au cours d'eau. Néanmoins l'impact relatif des facteurs hydro-climatiques (température, niveau de nappe) sur la production du COD dans ces zones est toujours mal connu. L'INRA de Rennes dispose d'un dispositif expérimental permettant de suivre l'évolution des solutions du sol à différentes profondeurs dans une colonne de sol, en conditions de battement de nappe. Grâce au contrôle des conditions hydro-climatiques nous pourrions étudier le rôle relatif de la température et du degré d'humidité sur la production de COD dans les sols, ainsi que les dynamiques de lessivage et de régénération de ce COD, notamment dans un contexte simulé de battement de nappe.

Modélisation distribuée

Dans l'étape de modélisation certains points restent non résolus tels que la sous-estimation des concentrations en crue estivale, la sur-estimation des pics de crue en fin d'hiver et la sous-estimation des concentrations en COD en période hors-crue à la reprise des écoulements. Les hypothèses proposées pour expliquer ces comportements reposent principalement sur des phénomènes spatialement non-homogènes. De fait, les zones saturées de fond de vallée ne sont pas des unités spatialement homogènes et continues. L'utilisation d'un modèle distribué permettrait une meilleure simulation de la dynamique de la nappe dans les zones de bas de versant, et par conséquent améliorerait la décomposition des écoulements, notamment lors des périodes de basses eaux, types été ou automne, c'est-à-dire précisément celles pour lesquelles le modèle actuel rencontre des difficultés. D'autre part l'introduction d'une fonction de production nette de COD dans les zones humides permettrait peut-être de mieux comprendre l'équilibre entre production et exportation de COD au-delà de la période de hautes eaux hivernales, et éviterait la réinitialisation arbitraire des stocks à chaque début de saison, ouvrant par là-même la voie à une meilleure compréhension des déterminismes non liés au transfert.

Bibliographie générale

Bibliographie générale

Aitkenhead J.A., Hope D. and Billett M.F. (1999) The relationship between dissolved organic carbon in stream water and soil organic carbon pools at different spatial scales. *Hydrol. Process.* 13 : 1289-1302

Aitkenhead J.A. and McDowell W.H. (2000) Soil C:N ratio as a predictor of annual riverine DOC flux at local and global scales. *Global Biogeochemical Cycles* 14, pp. 127–138.

Ambroise, B., Beven, K. J., and Freer, J. (1996) Towards a generalisation of the TOPMODEL concepts: topographic indices of hydrological similarity, *Wat. Resour. Res.*, 32, 2135-2145.

Ambroise B. (1999) Genèse des débits dans les petits bassins versants ruraux en milieu tempéré : 2 – Modélisation systémique et dynamique. *Rev. Sci. Eau*, 12 (1), 123-153.

Amiotte-suchet P, Linglois N, Leveque J, Andreux F. (2007) ^{13}C composition of dissolved organic carbon in upland forested catchments of the Morvan Mountains (France): influence of coniferous and deciduous vegetation. *Journal of Hydrology* 335: 354–363.

Andersson S., Nilsson S.I. and Saetre P. (2000) Leaching of dissolved organic carbon (DOC) and dissolved organic nitrogen (DON) in mor humus as affected by temperature and pH, *Soil Biology and Biochemistry* 32, pp. 1–10.

Avena M.J. and Koopal L.K. (1998) Desorption of humic acids from an iron oxide surface. *Environmental Science and Technology*, 32, 2572-2577

Barrois C., de Fourcy, Jérémie E., Kerforne J., Le Maître D., Milon Y., Puillon-Boblaye (1977) Carte géologique 1/80 000. Notice explicative de la feuille de Pontivy. BRGM.

Bertilsson S., and Jones J. (2003) Supply of dissolved organic matter to aquatic ecosystems: Autochthonous sources. In *Aquatic Ecosystems: Interactivity of Dissolved Organic Matter*. Findlay, S.E.G., and Sinsabaugh, R.L. (eds). Amsterdam, the Netherlands: Academic Press, pp. 3–24.

Berzelius, J.J. (1806) *Undersökning af Adolfsbergs Brunnsvatten och Porla källvatten*. *Afhandlingar i fysik, kemi och mineralogi del 1*, Stockholm.

Beven, K. J. and Wood, E. F. (1983) Catchment geomorphology and the dynamics of runoff contributing areas, *J. Hydrol.*, 65,139-15s.

Beven, K. J. and Kirkby, M. J. (1979) A physically based variable contributing area model of basin hydrology, *Hydrol. Sci. Bull.*, 24(1), 43-69

Billett M., Garnett M., and Harvey F. (2007) UK peatland streams release old carbon dioxide to 5 the atmosphere and young dissolved organic carbon to rivers, *Geophys. Res. Lett.*, 34, 1–6.

Blodau C., Basiliko N., Moore T.R. (2004) Carbon turnover in peatland mesocosms exposed to different water table levels. *Biogeochemistry*, 67, 331–351.

- Bolan N.S., Domy C. Adriano and María de-la-Luz (2004) Dynamics and environmental significance of dissolved organic matter in soil
- Bordenave P., Oehler F., Bioteau T., Turpin N., Serrand P., Saint-Cast P., Le Saos E. (2005) Distributed surfacegroundwater coupled model applied to long term water management impacts at basin scale. *Ingénieries*, 44:13-36.
- Bourrie G., Trolard F., Genin J.-M.-R., Jaffrezic A., Maitre V., Abdelmoula M. (1999) Iron control by equilibria between hydroxygreen rusts and solutions in hydromorphic soils, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63, 1 V-20, 3417-3427
- Boyer E.W., Hornberger G.M., Bencala K.E. and Mc Knight D.M. (1996) Overview of a simple model describing variation of dissolved organic carbon in an upland catchment. *Ecol. Model.* 86 : 183-186
- Boyer E.W., Hornberger G.M., Bencala K.E., McKnight, D.M. (1997) Response characteristics of DOC flushing in an alpine catchment. *Hydrol. Process.* 11: 1635-1647
- Boyer E. W., Hornberger G. M., Bencala K. E., and McKnight D. M. (2000) Effects of asynchronous snowmelt on flushing of dissolved organic carbon: a mixing model approach, *Hydrol. Process.* 14, 3291–3308
- Brooks P.D., McKnight D.M. and Bencala K.E. (1999) The relationship between soil heterotrophic activity, soil dissolved organic carbon (DOC) leachate, and catchment-scale DOC export in headwater catchments. *Water Resource Research* 35, pp. 1895–1902.
- Campbell, P. G. C., H. J. Hansen, B. Dubrueuil, and W. O. Nelson. (1992) Geochemistry of Quebec North Shore salmon rivers during snowmelt: organic acid pulse and aluminium mobilization. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 49(9):1938–1952.
- Carluer N. (1998) Vers une modélisation hydrologique adaptée à l'évaluation des pollutions diffuses : prise en compte du réseau anthropique. Application au bassin versant de Naizin (Morbihan). Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie.
- Chantigny M. (2003) Dissolved and water-extractable organic matter in soils: a review on the influence of use and management practices. *Geoderma* 113, pp. 357–380
- Chapman P.J., Reynolds B. and Wheater H.S. (1995) The seasonal variation in soil water acid neutralising capacity in peaty podzols in mid-Wales, *Water, Air and Soil Pollution* 85, pp. 1089–1094.
- Chapman, P. J., B. Reynolds, and H. S. Wheater (1993) Hydrochemical changes along stormflow pathways in a small headwater moorland catchment in mid-Wales, U.K., *J. Hydrol.*, 151, 241–265.
- Christophersen N., Neal C., Hooper R.P., Vogt R.D., Andersen S. (1990) Modelling streamwater chemistry as a mixture of soilwater end-members---a step towards second-generation acidification models. *Journal of Hydrology* 116 : 307-320
- Christ M.J. and David M.B. (1996) Temperature and moisture effects on the production of dissolved organic carbon in a spodosol. *Soil. Biol. Biochem.* 28, pp. 1191–1199

- Clair T.A., Pollock T.L., Ehrman J.M. (1994) Exports of carbon and nitrogen from river basins in Canada's Atlantic provinces. *Global Biogeochemical Cycles* 8: 441–450.
- Cooksley D.G., Prinsen J.H., Paton C.J. and Lisle A.T. (1993) Rate of decomposition and release of nutrients for litter in a *Heteropogon contortus*-*Bothriochloa bladhii* dominant native pasture. *Proceedings of the XVII International Grasslands Congress*. pp. 1557-1559.
- Cooper, R., V. Thoss, and H. Watson (2007) Factors influencing the release of dissolved organic carbon and dissolved forms of nitrogen from a small upland headwater during autumn runoff events. *Hydrol. Processes* 21:622–633.
- Crave A. and Gascuel-Oudou C. (1997) The influence of topography on time and space distribution of soil surface water content. *Hydrological Processes* 11, pp. 203–210
- Cronan CS, Piampiano JT, Patterson HH (1999) Influence of land use and hydrology on exports of carbon and nitrogen in a Maine River Basin. *J Environ Qual* 28(3):953–61
- Cronan, C. S. (1990) Patterns of organic acid transport from forested watersheds to aquatic ecosystems. In *Organic Acids in Aquatic Ecosystems*. E. M. Perdue and E. T. Gjessing (eds.). Life Sciences Research Report 48. John Wiley & Sons Ltd., Chichester, pp. 245-260.
- Curtis P.J. (1998) Climatic and hydrologic control of DOM concentration and quality in lakes. *Aquatic Humic Substances: Ecology and Biogeochemistry*, pp. 93-105.
- Dalva M., and T. R. Moore (1991) Sources and sinks of dissolved organic carbon in a forested swamp catchment. *Biogeochemistry* 15:1-19
- Dalzell BJ, Filley TR, Harbor JM (2007) The role of hydrology in annual organic carbon loads and terrestrial organic matter export from a midwestern agricultural watershed. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 71(6):1448–62
- Davies-Colley, R.J., Vant, W.N. (1987) Absorption of light by yellow substance in freshwater lakes. *Limnology Oceanography* 32, 416-425.
- De Walle D.R. and Pionke H.B. (1994) Streamflow generation on a small agricultural catchment during autumn recharge: II. Stormflow periods. *J. Hydrol.*, 163: 23-42.
- Dia, A., Gruau, G., Olivier-Lauquet, G., Riou, C., Molenat, J., Curmi, P. (2000) The distribution of rare earth elements in groundwaters: Assessing the role of source-rock composition, redox changes and colloidal particles, *Geochim. Cosmochim. Acta* 64: 4131-4151
- Dolan D.M., Yui A.K., and Geist R.D. (1981) Evaluation of River Load Estimation Methods of Total Phosphorus. *Journal of Great Lakes Research* 7(3):207-214.
- Dosskey M.G. and Bertsch P.M. (1994) Forest sources and pathways of organic matter transport to a blackwater stream: a hydrologic approach. *Biogeochemistry*. 24: 1-19.
- Driscoll C.T. and Van Dreason R. (1993) Seasonal and long-term temporal patterns in the chemistry of Adirondack lakes: *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 67, p. 319–344.

- Driscoll, C. T., V. Blette, C. Yan, C. L. Schofield, R. Munson, and J. Holsapple (1995) The role of dissolved organic carbon in the chemistry and bioavailability of mercury in remote Adirondack lakes. *Water, Air and Soil Pollution* 80: 499–508.
- Dupraz C. (1984) Bilans des transferts d'eau et d'éléments minéraux dans trois bassins versants comparatifs a végétations contrastées (Mont-Lozère, France). Thèse Doc. Ing. Univ. d'Orléans, 363 p.
- Durand P., Neal C., Jeffery H.A., Ryland G.P., Neal M. (1994) Major, minor and trace element budgets in the Plynlimon afforested catchments (Wales): general trends, and effects of felling and climate variations. *J. Hydrol.* 157: 139–156.
- Durand P. and Juan Torres J.L. (1996) Solute transfer in agricultural catchments: the interest and limits of mixing models. *Journal of Hydrology* 181 :1-7
- Durand, P., Cros-Cayot, S., Gascuel-Oudou, C., Heddadj., D. (1999) Solute concentrations of overland flow water in a cultivated field: spatial variations, intra- and inter-storm trends. *Hydrological Processes*, 13, 1465-1477.
- Eckhardt BW and Moore TR (1990) Controls on dissolved organic carbon concentrations in stream, southern Quebec. *Can. J. Fish. Aqu. Sc.* 47:1537-1544
- Eimers M.C., Watmough S.A., Buttle J.M., Dillon P.J. (2007) Drought induced sulphate release from a wetland in south-central Ontario, Canada. *Environmental Monitoring and Assessment*, 127, 399–407.
- Eimers, M. C., Watmough, S. A., and Buttle, J. M. (2008) Long-term trends in dissolved organic carbon concentration: a cautionary note, *Biogeochemistry*, 87, 71–81.
- Eshelman, K.N., and Hemond, R.F. (1985) The role of organic acids. in the acid– base status of surface waters at Backfired watershed,. Massachusetts. *Water Resour. Res.* 21: 1503–1510.
- Esterby S.R. (1997) Review of methods for detection and estimation of trends with emphasis on water quality applications. In: N.E. Peters, O.P. Bricker and M.M. Kennedy, Editors, *Water Quality Trends*

Fenner N. (2002) The effects of climate change on dissolved organic carbon release from peatlands. PhD Thesis, University of Wales, Bangor

Fiebig D.M., Lock M.A. and Neal C. (1990) Soil water in the riparian zone as a source of carbon for a headwater stream. *J. Hydrol.* 116: 217-237.

Fisher S.G. and Lickens G.E. (1973) Energy flow in Bear Brook, New Hampshire : An integrative approach to stream ecosystem metabolism. *Ecol. Mono.* 43 : 421-439

Foster I. D. L., and I. C. Grieve (1982) Short term fluctuations in dissolved organic matter concentrations in streamflow draining a forested watershed and their relation to the catchment budget, *Earth Surf.Processes Landforms*, 7, 417–425.

C. Freeman, N. Ostle and H. Kang (2001) An enzymic 'latch' on a global carbon store, *Nature* 409, p. 149-149.

Freeman C., Evans C.D., Montieth D.T., Reynolds B. and Fenner, N. (2001b) Export of organic carbon from peat soils. *Nature* 412 : 785-785.

Freeman C., Evans C.D., Montieth D.T., Reynolds B. and Fenner, N. (2002) Terrestrial export of organic carbon. *Nature* 415: 861-862

Freeman C., Fenner N., Ostle N.J. et al. (2004) Export of dissolved organic carbon from peatlands under elevated carbon dioxide levels. *Nature*, 430, 195–198.

Fröberg, M. (2004) Processes controlling production and transport of dissolved organic carbon in forest soils. PhD thesis, Swedish University of Agricultural Sciences: Agra-ria 475.

Gascuel-Oudoux C., Merot P., Crave A., Gineste P., Taha A. et Zhang Z. (1998) Les zones contributives de fonds de vallée : localisation, structure et fonctionnement hydrodynamique. In *Agriculture intensive et qualité des eaux*. INRA Editions, 129-141.

Gilbert E. (1988) Biodegradability of ozonation products as a function of COD and DOC elimination by the example of humic acids. *Water Res.* 22:123-126.

Grieve I.C. (1984) Concentrations and annual loading of dissolved organic matter in a small moorland stream. *Fresh. Biol.* 14 : 533-537

Grieve I.C. (1990) Seasonal hydrological, and management factors controlling dissolved organic carbon concentrations in the loch fleet catchments, Southwest Scotland. *Hydrol. Process.* 4:231-239

Gruau G., Birgand F., Novince E., Jardé E. (2004) Rapport DRASS et Région Bretagne, 108 pp.

Gruau G., Jardé E. (2005) Export of DOM by rivers: assessing the relative effects of climate change and human activities using long-term records. In: *Goldschmidt 2005, Moscow, Idaho*.

Gruau G., Angée M., Corgne S. (2006a) Pollution des captages d'eau brute de Bretagne par les matières organiques. Une étude statistique inter sous-bassins versants du rôle de l'occupation du sol et des activités agricoles. *Rapport Région Bretagne*. 110p.

Gruau G., Birgand F., Novince E., Jardé E., Le Roy S., Panaget T. (2006b) Pollution des rivières de Bretagne par les matières organiques. Etat des lieux, Trajectoires d'évolution et causes possibles. Dans « Savoirs et pratiques dans les bassins versants », Ph. Mérot, Coordinateur. Publication de l'INRA, Collection Update Sciences and Technologies, pp 61-66

Gruber N. and J. L. Sarmiento (2002) Biogeochemical/Physical Interactions in elemental cycles, in THE SEA: Biological-Physical Interactions in the Oceans, 12, edited by A. R. Robinson, J. J. McCarthy, and B. J. Rothschild, pp. 337– 393, John Wiley and Sons.

Gu B., Schmitt J., Chen Z., Liang L. and McCarthy J.F. (1994) Adsorption and desorption of natural organic matter on iron oxide: Mechanisms and models. Environ. Sci. Technol. 28, pp. 38–46.

Gu B., Schmitt J., Chen Z., Liang L. and McCarthy J.F. (1995) Adsorption and desorption of different organic matter fractions on iron oxide. Geochim. Cosmochim. Acta 59, pp. 219–229.

Guggenberger and Zech W. (1994) Composition and dynamics of dissolved organic carbohydrates and lignin-degradation products in two coniferous forests, N.E. Bavaria, Germany. Soil Biology and Biochemistry 26, pp. 19–27.

Guo L., Macdonald R.W. (2006) Sources and transport of terrigenous organic matter in the upper Yukon River: evidence from isotope (^{13}C , ^{14}C and ^{15}N) composition of dissolved, colloidal and particulate phases. Global Biogeochemical Cycles 20

Hagedorn, F., P. Schleppei, P. Waldner, and H. Fluhler (2000), Export of dissolved organic carbon and nitrogen from Gleysol dominated catchments. The significance of water flow paths. Biogeochem. 50: 137-161.

Heikkinen K. (1989) Organic carbon transport in an undisturbed boreal humic river in northern Finland. Arch. Hydrobiol. 117: 1–19.

Hejzlar J., Dubrovsky M., Buchtele J. & Ruzicka M. (2003) The apparent and potential effects of climate change on the inferred concentration of dissolved organic matter in a temperate stream (the Malse River, South Bohemia). Sci. Total Environ. 310, 142–152

Hessen, D. O. (1992) Dissolved organic carbon in a humic lake: effects on bacterial production and respiration. Hyd

D.O. Hessen & L.J. Tranvik (1998) Aquatic Humic Substances
Berlin. 347 p.

Hinton M.J., Schiff S.L. and English M.C. (1997) The seasonal
concentrations and export of dissolved organic carbon from
Biogeochem. 36: 67-88

Hinton M.J., Schiff S.L. and English M.C. (1998) Sources and
during storms in two forested watershed of the Precambrian Shield

Hirsch R.M., Slack J.R. and Smith R.A. (1982) Techniques of tr
data, Water Resources Research 18, pp. 107–121.

- Hope D., Billett M.F., and Cresser M. S. (1994) A review of the export of carbon in river waters: Fluxes and processes. *Environ. Pollut.* 84:301-324
- Hope D., Billett M.F., Milne R. and Brown T. W. (1997) *Hydrol. Process.* 11, 325–344.
- Hornberger G.M., Bencala K.E. and Mc Knight D.M. (1994) Hydrological controls on dissolved organic carbon during snowmelt in the Snake River near Montezuma, Colorado. *Biogeochem.* 25: 147-165
- Horton R.E. (1933) The role of infiltration in the hydrological cycle, *Transactions. Am. Geophys. Union* 14, pp. 446–460.
- Hughes S., Freeman C., Reynolds B. and Hudson J.A. (1998) The effects of increased drought frequency on sulphate and dissolved organic carbon in peatland dominated ecosystems, *Proceedings of the 2nd International Conference on Climate and Water* vol. 1, Edita Ltd, Helsinki, pp. 311–319.
- Inamdar P.S. and Mitchell M.J. (2006) Hydrologic and topographic controls on storm-event exports of dissolved organic carbon and nitrate across catchment scales. *Water Resources Research*, vol.42, W03421
- Ivarsson H & Jansson M (1994) Temporal variations in the concentration and character of dissolved organic matter in a highly colored stream in the coastal zone of northern Sweden. *Arch. Hydrobiol.* 132: 45–55
- Jardé E., Gruau G., Mansuy-Huault L. (2007) *Applied Geochemistry*.
- Kalbitz K. and Kaiser K. (2003) Ecological aspects of dissolved organic matter in soils: Preface. *Geoderma* 113: 177-178
- Kalbitz K & Knappe S (1997) Influence of soil properties on the release of dissolved organic matter (DOM) from the topsoil. *Z. Pflanzenernaehr. Bodenk.* 160: 475–483
- Kalbitz K, Solinger S, Park J-H, Michalzik B & Matzner E (2000) Controls on the dynamics of dissolved organic matter in soils: A review. *Soil Sci.* 165: 277–304
- Katsuyama M., Ohte N. and Kobashi S. (2001) A three-component end-member analysis of streamwater hydrochemistry in a small Japanese forested headwater catchment. *Hydrological Processes*, 15, 249-260.
- Kirkby, M. J. (1978) Implications for sediment transport, in Kirkby, M. J. (Ed.), *Hillslope Hydrology*. John Wiley, Chichester. pp. 325-363.
- Kirschbaum M.U.F. (1995) The temperature dependence of soil organic matter decomposition and the effect of global warming on soil organic carbon storage. *Soil Biology & Biochemistry* 27: 753-760.
- Kitis M., T. Karanfil and J.E. Kilduff (2004) The reactivity of dissolved organic matter for disinfection by-product formation, *Turkish J. Eng. Environ. Sci.* 28, pp. 167–179.
- Kuiters A.T. (1993) Dissolved organic matter in forest soils: sources, complexing properties and action on herbaceous plants. *Chem. Ecol.* 8, pp. 171–184.

- Laudon H. Köhler S. and Buffam I. (2004) Seasonal dependency in DOC export from seven boreal catchments in northern Sweden, *Aquatic Sci.* 66, pp. 223–230.
- Lawlor, A. J., & Tipping, E. (2003). Metals in bulk deposition and surface waters at two upland locations in northern England. *Environmental Pollution*, 121, 153–167.
- Leenheer, J. A., & Croue, J. P. (2003). Characterizing dissolved aquatic organic matter. *Environmental Science & Technology*, 37(1), 18A–26A.
- Lefrançois J., Grimaldi C., Gascuel-Oudoux C., Gilliet N. (2005) Origins and dynamics of suspended sediment in small agricultural catchments. The fourth inter-Celtic Colloquium on Hydrology and Management of Water Resources. Guimaraes
- Liechty H.O., Kuuseoks E., Mroz G.D. (1995) Dissolved organic carbon in northern hardwood stands with differing acidic inputs and temperature regimes. *J. Environ. Qual.* 24: 927-933.
- Maitre V., Bourrie G. & Curmi P. (1991). Contamination of collected soilwater samples by the dissolution of the mineral constituents of porous PTFE cups. *Soil Science* 152, 289–293.
- Malcolm, R.L. (1985) Geochemistry of stream fulvic and humic substances. In: Aiken, G.R. et al., 1985. *Humic substances in soil, sediment and water: geochemistry, isolation and characterization*, John Wiley & Sons, New York, NY.
- Mattson T., Kortelainen P., Räike A. (2005) Export of DOM from boreal catchments: impacts of land use cover and climate. *Biogeochemistry* 76: 373–394.
- McDonald S., Bishop A. G., Prenzler P. D., Robards K. (2004) Analytical chemistry of freshwater humic substances. *Anal. Chim. Acta* 527 : 105–124.
- McDowell W.H. and Likens G.E. (1988) Origin, composition, and flux of dissolved organic carbon in the Hubbard Brook valley. *Ecological Monographs* 58, pp. 177–195.
- McDowell W.H. and Wood T., (1984) Podzolization: Soil processes control dissolved organic carbon concentrations in stream water. *Soil Sci.* 137, pp. 23–32.
- McGlynn, B. L., and J. J. McDonnell (2003) Role of discrete landscape units in controlling catchment dissolved organic carbon dynamics, *Water Resour. Res.*, 39(4), 1090, doi:10.1029/2002WR001525.
- Merot, P., Durand, P., Morisson, C. (1995) Four-component hydrograph separation using isotopic and chemical determinations in an agricultural catchment in Western France. *Physics and Chemistry of the Earth*, Vol.20 (3-4) pp. 415-425.
- Meybeck M. (1993) C, N, P and S in rivers: From sources to global inputs. In: Wollast R, Mackenzie FT & Chou L (Eds) *Interactions of C, N, P and S Biogeochemical Cycles and Global Change* (pp 163–193). NATO ASI series, Vol. 14, Springer Verlag
- Meyer JL (1990) Production and utilization of dissolved organic carbon in riverine ecosystems. In Perdue EM & Gjessing ET (Ed) *Organic acids in aquatic ecosystems* (pp. 281–299). John Wiley & Sons Ltd

- Meyer JL, Tate CM. (1983) The effects of watershed disturbance on dissolved organic carbon dynamics of a stream. *Ecology* 64:33–44.
- Michalzik B. and Matzner E. (1999) Dynamics of dissolved organic nitrogen and carbon in a Central European Norway spruce ecosystem, *European Journal of Soil Science* 50, pp. 579–590.
- Michalzik, B., Kalbitz, K., Park, J.-H., Solinger, S. & Matzner, E. (2001) Fluxes and concentrations of dissolved organic carbon and nitrogen – a synthesis for temperate forests. *Biogeochemistry*, 52, 173–205.
- Michalzik, B., E. Tipping, J. Mulder, J.F.G. Lancho, E. Matzner, C.L. Bryant, N. Clarke, S. Lofts, and M.A.V. Esteban (2003) Modeling the production and transport of dissolved organic carbon in forest soils. *Biogeochemistry* 66:241–264.
- Minshall GW, Petersen RC, Cummins KW, Bott TL, Sedell JR, Cushing CE, Vannote RL (1983) Interbiome comparison of stream ecosystem dynamics. *Ecol Monogr* 53:1-25
- Miskimmin, B. M., J. W. M. Rudd, and C. A. Kelly (1992) Influence of dissolved organic carbon, pH, and microbial respiration rates on mercury methylation and demethylation in lake water. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 49(11):17–22.
- Molenat J. (1999) Rôle de la nappe sur les transferts d'eau et de nitrate dans un bassin versant agricole. Etude expérimentale et modélisation. PhD Thesis. Université de Rennes 1. France.
- Molenat 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* 200: 152–164.
- Molenat 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.
- Molenat 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.
- Moller J., M. Miller, and A. Kjoller. (1999) Fungal-bacterial interaction on beech leaves: Influence on decomposition and dissolved organic carbon quality. *Soil Biol. Biochem.* 31:367-374.
- Monteith D.T. and Evans C.D. (2000) The UK acid waters monitoring network: 10 year report. London: ENSIS Publishing 363 pp.
- Monteith, D. T., Stoddard, J. L., Evans, C. D., de Wit, H. A., Forsius, M., Hogasen, T., Wilander, A., Skjelkvale, B. L., Jeffries, D. S., Vuorenmaa, J., Keller, B., Kopacek, J., and Vesely, J. (2007) Dissolved organic carbon trends resulting from changes in atmospheric deposition chemistry, *Nature*, 450, 537–540.
- Moore T.R. (1989) Concentrations, fluxes and characteristics of dissolved organic carbon in forested and disturbed catchments, Westland, New Zealand. I. Maimai. *Water Resources Research* 25:1321–1330.

- Moore T.R. and Dalva M. (2001) Some controls on the release of dissolved organic carbon by plant tissues and soils, *Soil Science* 166, pp. 38–47.
- Morel B., Durand P., Jaffrezic A., Gruau G., & MOLENAT, J. (2009) Sources of dissolved organic carbon during stormflow in a headwater agricultural catchment Morel B., phd thesis
- Mulholland, P. J., C. N. Dahm, M. B. David, D. M. DiToro, T. R. Fisher, I. Kögel-Knabner, M. H. Meybeck, J. L. Meyer, and J. R. Sedell (1990) What are the temporal and spatial variations of organic acids at the ecosystem level? In: *Organic Acids in Aquatic Ecosystems*. E. M. Perdue and E. T. Gjessing (eds.). Life Sciences Research Report 48. John Wiley & Sons, Chichester, pp. 315-329.
- Mulholland P. J. (1997) Dissolved organic matter concentration and flux in streams. *J. North Am. Benthol. Soc.* 16:131-141.
- Naden P.S. and McDonald A.T. (1989) Statistical modelling of water colour in the uplands: the upper Nidd catchment 1979–1987, *Environ. Pollut.* 60, pp. 141–163.
- Naiman R.J., Melillo J.M., Lock M.A., Ford T.E. and Reice S.R. (1987) Longitudinal patterns of ecosystem processes and community structure in a subarctic river continuum. *Ecology* 68:1139-1156
- Naumann, E. (1921) Some baselines of regional limnology. *Lunds Universitets Årsskrift (ny följd) II*, 17:1-22 (in German).
- Neff J.C., Asner G.P. (2001) Dissolved organic carbon in terrestrial ecosystems: synthesis and a model. *Ecosystems* 4:29–48
- Newbold D.J., Sweeney B.W., Jackson J.K., & Kaplan L.A. (1995) Concentrations and export of solutes from six mountain streams in northwestern Costa Rica. *J. N. Am. Benthol. Soc.* 14: 21–37
- Obled C. et I. Zin (2004). *Topmodel : Principes de fonctionnement et application*. La Houille Blanche 1, pp. 65_70.
- Pastor J, Solin J., Bridgham S.D., Updegraff K., Harth C., Weishampel P. and Dewey B. (2003) Global warming and the export of dissolved organic carbon from boreal peatlands. *Oikos* 100: 380–386
- Pauwels, H., (1998) Comportement de l'azote dans l'aquifère du bassin versant du Coët Dan. *Agriculture intensive et qualité des eaux*. INRA éditions, 209-221.
- Perdue E. M. and E. T. Gjessing (1990) *Organic acids in aquatic ecosystems*, Wiley
- Raymond P.A. and Bauer, J.E. (2001) Riverine export of aged terrestrial organic matter to the North Atlantic Ocean. *Nature* 409, pp. 497–500.
- Robertson A.I., Bunn S.E., Boon P.I. and Walker K.F. (1999) Sources, sinks and transformations of organic carbon in Australian floodplain rivers. *Mar. and Freshwater Res.* 50 : 813
- Royer T.V. and David M.B. (2005) Export of dissolved organic carbon from agricultural streams in Illinois, USA. *Aquat. Sci.* 67:465-471

- Schimel D.S., Enting I.G., Heimann M. et al. (1995) CO₂ and the carbon cycle. In: *Climate Change 1994: Radiative Forcing of Climate Change and an Evaluation of IPCC Is92 Emission Scenarios* (eds Houghton JT et al.), pp. 35-71. Cambridge University Press, Cambridge, UK.
- Scott, M. J., M. N. Jones, C. Woof and E. Tipping, (1998) Concentrations and fluxes of dissolved organic carbon in drainage water from an upland peat system. *Environ. Internat.* 24:537–546.
- Stevenson, F. J. (1994) *Humus Chemistry*, Wiley, New York.
- Stevenson, F.J. (1985) *Geochemistry of Soil Humic Substances*. In: *Humic Substances in Soil, Sediment and Water – Geochemistry, Isolation and Characterization*. Aiken, G.R., McKnight, D.M., Wershaw, R.L., and MacCarthy, P. (Eds), pp. 13-52, John Wiley and Sons Limited, New York, NY, USA.
- Stoddard J. L. et al. (2003) *Response of Surface Water Chemistry to the Clean Air Act Amendments of 1990*. Report EPA/620/R-03/001 (US Environmental Protection Agency, Washington DC)
- Strahler A. N. (1952) Hypsometric (area altitude) analysis of erosional topology. *Geological Society of America Bulletin*, 63, 1117 - 1142.
- Tate, C.M. & Meyer, J.L. (1983) The effects of watershed disturbance on dissolved organic carbon dynamics of a stream. *Ecology* 64(1), 33-44.
- Thurman, E. M. (1985) *Organic geochemistry of natural waters*.
- Tipping E. and C. Woof (1990) Humic substances in acid organic soils: modelling their release to the soil solution in terms of humic charge. *J. Soil Sci.* 41, pp. 573–586.
- Tipping E. and Woof C. (1991) The distribution of humic substances between the solid and aqueous phases of acid organic soils; A description based on humic heterogeneity and charge dependent sorption equilibria. *J. Soil Sci.* 42, pp. 437–448.
- Tipping E., Marker A. F. H., Butterwick C., Collett G. D., Cranwell P. A., Ingram J. K. G., Leach D. V., Lishman J. P., Pinder A. C., Rigg E. and Simon B. M. (1997) Organic carbon in the Humber rivers. *Sci. Total Environ.* 194, pp. 345–355.
- Tipping E., Woof C., Rigg E., Harrison A.F., Ineson P., Taylor K., Benham D., Poskitt J., Rowland A.P., Boi R. and Harkness D. (1999) Climatic influences on the leaching of dissolved organic matter from upland UK moorland soils, investigated by a field manipulation experiment. *Environ. Int.* 25 : 83-95
- Tranvik, L. J. (1992) Allochthonous dissolved organic matter as an energy source for pelagic bacteria and the concept of the microbial loop. *Hydrobiologia* 229, 107-114.
- Viaud V. (2004) *Organisation spatiale des paysages bocagers et flux d'eau et de nutriments. Approche empirique et modélisations*. Thèse de doctorat de l'ENSA Rennes, pp283.
- Vuorenmaa J., Forsius M., and Mannio J. (2006) Increasing trends of total organic carbon concentrations in small forest lakes in Finland from 1987 to 2003, *Sci. Total Environ.*, 365, 47–65.

- Walter C., Curmi P. (1998) Les sols du bassin versant du Coët-Dan: organisation, variabilité spatiale et cartographie. In Cheverry C., éditeur, Agriculture intensive et qualité des eaux, Paris. INRA éditions : 85-105.
- Wetzel R. G. (2001) Limnology. Lake and River Ecosystems, 3rd ed. Academic Press.
- Wetzel R.G. (1992) Gradient-dominant ecosystems: Sources and regulatory functions of dissolved organic matter in freshwater ecosystems, *Hydrobiologia* 229, pp. 181–198.
- Wiley M.J., Osborne L.L. and Larimore R.W. (1990) Longitudinal structure of an agricultural prairie river system and its relationship to current stream ecosystem theory. *Can. J. Fish. Aqu. Sc.* 47:373-384
- F. Worrall, T.P. Burt and J.K. Adamson (2008) Long-term records of DOC flux from peat-covered catchments – evidence of a drought effect?, *Hydrological Processes* 22, pp. 3181–3193.
- Worrall F., Burt T. and Shedden R. (2003) Long term records of riverine dissolved organic matter. *Biogeochemistry* 64, 165–178
- Worrall F., Burt T.P., Jaeban R.Y., Warburton J. and Shedden R. (2002) Release of dissolved organic carbon from upland peat. *Hydrological Process* 16, pp. 3487–3504.
- Worrall F., Burt T., Adamson J. (2004) Can climate change explain increases in DOC flux from upland peat catchments. *Sc. of the Tot. Environ.* 326 : 95-112
- Worrall F., Harriman R., Evans C.D., Watts C.D., Adamson J., Neal C., Tipping E., Burt T., Grieve I., Monteith D.T., Naden P.S., Nisbet T., Reynolds B., Stevens P.A. (2005) Trends in dissolved organic carbon in UK rivers and lakes. *Biogeochemistry*, in press.
- Wright R.F. and Jenkins A. (2001) Climate change as a confounding factor in reversibility of acidification: RAIN and CLIMEX projects, *Hydrology and Earth System Sciences* 5, pp. 477–486.
- You S.J., Yin Y. and H.E. Allen (1999) Partitioning of organic matter in soils: effects of pH and water:soil ratio. *Sci Total Environ* 227, pp. 155–160.
- Zafariou O.C., J. Jousot-Dubien, R.G. Zepp and R.G. Zika (1984) Photochemistry of natural waters, *Environmental Science and Technology* 18, pp. 358A–371A.
- Zech W., Guggenberger and H.-R. Schulten (1994) Budgets and chemistry of dissolved organic carbon in forest soils. Effects of anthropogenic soil acidification. *Sci. Total Environ.* 152, pp. 49–62.