



Sources, production et transfert du carbone organique dissous dans les bassins versants élémentaires sur socle : apports des isotopes stables du carbone

Thibault Lambert

► To cite this version:

Thibault Lambert. Sources, production et transfert du carbone organique dissous dans les bassins versants élémentaires sur socle : apports des isotopes stables du carbone. Sciences de la Terre. Université Rennes 1, 2013. Français. NNT : 2013REN1S041 . tel-00857422

HAL Id: tel-00857422

<https://theses.hal.science/tel-00857422>

Submitted on 3 Sep 2013

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 / UNIVERSITÉ DE RENNES 1
sous le sceau de l'Université Européenne de Bretagne

pour le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1

Mention : Sciences de la Terre

École Doctorale Sciences de la Matière

présentée par

Thibault Lambert

Préparée à l'unité de recherche UMR 6118
Géosciences Rennes
UFR Structure et Propriétés de la Matière

**Sources, production
et transfert du
carbone organique
dissous dans les
bassins versants
élémentaires sur
socle : apports des
isotopes stables du
carbone**

**Thèse soutenue à Géosciences Rennes
le 21 mars 2013**

devant le jury composé de :

Anne PROBST

Directeur de Recherche, CNRS / *rapporteur*

Philippe AMIOTTE-SUCHET

Maître de Conférence, Université de Bourgogne / *rapporteur*

Mathieu SEBILO

Maître de Conférence, UPMC / *examineur*

Patrick DURAND

Directeur de Recherche, INRA / *examineur*

Gilles PINAY

Directeur de Recherche, CNRS / *examineur*

Jérôme GAILLARDET

Professeur, IPGP / *examineur*

Gérard GRUAU

Directeur de Recherche, CNRS / *directeur de thèse*

Anne-Catherine PIERSON-WICKMANN

Maître de Conférence, Université Rennes 1 / *co-directeur de thèse*

Résumé

En dépit de son importance dans les processus contrôlant la qualité des écosystèmes aquatiques, l'origine et les mécanismes de transfert du carbone organique dissous (COD) transporté par les cours d'eau restent sujets à discussion. Les objectifs de cette thèse portent sur i) la localisation précise des sources de COD à l'échelle du bassin versant élémentaire, ii) l'identification de l'origine et des mécanismes à partir desquels il est produit, iii) l'identification des mécanismes de transfert du COD des sols vers les cours d'eau et (iv) une meilleure compréhension du rôle joué par l'hydrologie tant sur les mécanismes de production et la localisation des sources que sur les flux et les processus de transfert. Les travaux ont porté sur le bassin versant expérimental de Kervidy-Naizin (Morbihan), appartenant à l'Observatoire de Recherche en Environnement (ORE) AgrHys. Cette thèse se démarque des travaux précédents par 1) l'utilisation des isotopes stables du carbone comme outil de localisation des sources du COD au sein du bassin versant et de traçage des dynamiques de production et de transfert du COD du sol vers la rivière, et 2) un suivi haute-fréquence parallèle de la chimie des eaux du sol et de rivière couplé au suivi hydrologique de la dynamique de la nappe sur la totalité d'un cycle hydrologique.

L'analyse des variations saisonnières de concentration et de composition du COD révèle l'existence d'un relais dans les sources et les mécanismes de production du COD dans les sols des zones de fond de vallée en phase avec les changements de régime hydrologique du bassin. Ainsi, lors de la période automnale de remontée de la nappe, le compartiment COD du sol est constitué de composés faiblement aromatiques répartis sur l'ensemble du profil de sol. Le caractère faiblement aromatique et la composition isotopique particulière ($\delta^{13}\text{C}$ enrichi en ^{13}C) de ce réservoir de COD suggèrent qu'il provient très probablement de la solubilisation de débris bactériens. Ce réservoir de très faible taille (5% du flux annuel de COD exporté par le cours d'eau) est entièrement épuisé par les premières crues d'automne conduisant à la montée de la nappe dans le domaine de versant. La mise en charge de la nappe conduit à la mobilisation d'un second réservoir de COD caractérisé par une aromaticité élevée et une signature isotopique proche de celle de la matière organique des sols. Ce compartiment correspond au fond humique « ancien » des sols et présente une taille nettement plus importante que le premier (90% du flux annuel). Cependant, et contrairement au premier, ce compartiment ne se limite pas au COD produit dans les sols des zones de bas-fond mais comprend aussi des apports de matières organiques issues des sols de bas de versant. Le transfert d'un domaine à l'autre se fait par l'établissement d'une connexion hydrologique entre le long du continuum rivière-zones de fond de vallée-zones de bas de versant durant toute la période de hautes eaux (fin de l'automne, hiver et début du printemps). Une autre particularité de ce réservoir est qu'il se limite spatialement aux horizons organo-minéraux superficiels du sol, le COD des horizons minéraux présentant une concentration faible et une composition isotopique différente de celle du COD des horizons superficiels lors de la période de hautes eaux. Enfin, le rabattement de la nappe au milieu du printemps marque le début de la période d'assèchement du bassin versant et le retour dans les sols de bas-fond d'un COD faiblement aromatique et isotopiquement similaire à celui observé en automne. En conséquence directe de ce relais saisonnier des réservoirs sources de COD, la teneur et la composition du COD véhiculé par le cours d'eau varient fortement aux échelles saisonnière (variabilité temporelle des processus de production du COD) et journalière (variabilité verticale de la composition du COD entre les horizons supérieurs et inférieurs des sols des domaines de bas-fond). Les horizons superficiels des sols des zones de bas-fond sont la principale source de COD, par lesquels transitent entre 60 et 80% du flux de COD exporté lors des événements de crues. Sur l'ensemble du cycle hydrologique, l'exportation du COD par les cours d'eau semble être limitée par le transport dans le sens où les écoulements ne suffisent pas à épuiser entièrement la taille du réservoir de COD disponible. Concernant le réservoir humique, un résultat important est qu'il semble limité dans les sols de bas de versant (épuisement rapide du flux de COD à flux d'eau constant), alors qu'il semble au contraire illimité dans les sols de bas fond. La cause du caractère limité ou non des réservoirs reste à éclaircir.

Au final, les résultats obtenus dans le cadre de cette thèse démontrent le contrôle majeur de la dynamique de la nappe sur les mécanismes de production de COD par le sol ainsi que sur la localisation spatiale et les flux de COD transférés de ces sols vers les cours d'eau à l'échelle de la saison. Ils valident également l'hypothèse émise selon laquelle l'exportation du COD par les cours d'eau ne résulterait pas d'un simple « flushing » du COD produit dans les sols de bas-fond mais mobiliserait plutôt un ensemble de sources localisées le long du continuum rivière-zone de bas-fond-zone de versant, et dont le caractère plus moins limité du réservoir expliquerait les dynamiques des concentrations en COD annuelles observées à l'exutoire de ces bassins. Un autre résultat majeur de cette thèse est la qualification des isotopes comme outil de traçage des sources et de la dynamique du COD dans les bassins versants. Un point clé de ce travail est la différenciation isotopiques des réservoirs COD des sols de bas-fond et des sols de bas de versant, qui a permis pour la première fois de révéler la participation de l'un et de l'autre au flux exporté à l'exutoire et d'estimer quantitativement leur contribution respective à ce même flux.

Mots clés : carbone organique dissous, isotopes stables du carbone, zones humides, crues, géochimie des rivières, cycle biogéochimique du carbone, matière organique des sols, bassin versant.

Table des matières

1	Introduction générale, contexte et objectifs de la thèse	1
1.1	Contexte de la thèse	2
1.2	Sources de COD	3
1.2.1	COD autochtone versus COD allochtone	3
1.2.2	Production et variabilité spatio-temporelle des stocks de COD al- lochtone	5
1.2.3	Synthèse	12
1.3	Exportation du COD allochtone du sol vers le cours d'eau	13
1.3.1	Influence de la topographie et de la pédologie	13
1.3.2	Variabilités temporelles des teneurs en COD des cours d'eau	15
1.3.3	Mécanismes de transfert et contrôle hydrologique des apports de COD allochtone aux cours d'eau	17
1.3.4	Synthèse	21
1.4	Apports des isotopes du carbone à l'étude de la dynamique du COD dans les bassins versants	22
1.4.1	Les isotopes stables du carbone : définition, abondance naturelle et notations	23
1.4.2	Composition isotopique en ^{13}C des réservoirs sources de COD	26
1.4.3	Variabilité verticale des MOS le long du profil de sol	27
1.4.4	Variabilité latérale des MOS le long des versants	33
1.4.5	Synthèse	35
1.5	Conclusion et objectifs de la thèse	35
2	Carbon isotopes as tracers of dissolved organic carbon sources and water pathways in headwater catchments	39
2.1	Introduction	41
2.2	Materials and methods	42
2.2.1	Site description	42
2.2.2	Hydrometric monitoring	44
2.2.3	Water sampling	45
2.2.4	Soil sampling and preparation	45
2.2.5	Analytical procedures	46
2.2.6	Relative contribution of wetland water and groundwater for total DOC flux	47
2.3	Results	48
2.3.1	Hydrology	48
2.3.2	Soil organic matter and soil DOC	49
2.3.3	Stream water chemistry	52
2.4	Discussion	53

2.4.1	Spatial variation of soil DOC isotopic composition : a prerequisite for linking soil and stream DOC	53
2.4.2	Stream DOC sources as revealed by carbon isotopes	54
2.4.3	Implication for DOC transport mechanisms and water pathways . .	57
2.5	Conclusion	59
3	Hydrologically driven seasonal changes in the source and production mechanisms of dissolved organic carbon in a small lowland catchment	61
3.1	Introduction	63
3.2	Materials and methods	64
3.2.1	Site description	64
3.2.2	Field Instrumentation, Monitoring and Sampling	66
3.2.2.1	Hydrometric Monitoring	66
3.2.2.2	Soil Water and Stream Water Sampling	67
3.2.3	Analytical Procedures	68
3.3	Results	69
3.3.1	Hydrology	69
3.3.2	Soil water chemistry	71
3.3.3	Stream water chemistry	74
3.4	Discussion	76
3.4.1	Evidence for Hydrologically Driven Seasonal Changes in soil DOC Concentration and soil DOC composition	76
3.4.2	Nature of DOC Sources and DOC Production Mechanisms	79
3.4.3	Impact of Seasonality of Soil Processes on Stream DOC Export . .	82
3.5	Conclusion	86
4	New insights in the use of carbon isotopes as tracers of DOC sources and DOC transport processes in headwater catchments	89
4.1	Introduction	91
4.2	Materials and methods	94
4.2.1	Pedologic and Hydrologic Context	94
4.2.2	Previous Isotopic Data	96
4.2.3	Field Instrumentation and Water Sampling	98
4.2.4	Analytical Procedures	99
4.2.5	End-Member Mixing Approach (EMMA)	100
4.3	Results	101
4.3.1	Hydrology	101
4.3.2	Concentration Data	103
4.3.3	Isotopic Data	105
4.3.4	Hydrograph Separation Results	106
4.4	Discussion	109
4.4.1	Linking Soil and Stream DOC	109
4.4.2	Contribution of Riparian vs. Upland DOC Sources	113
4.4.3	Carbon Isotopes : a Powerful and Reliable Tool to Locate DOC Sources and Study DOC Transport Processes in Landscapes	116
4.5	Conclusion	118
4.6	Extension du traçage isotopique des sources de COD au ruissellement de surface	119

5	Conclusions et perspectives	125
5.1	Conclusions	126
5.2	Implications	129
5.3	Points en suspens et perspectives	130

Table des figures

1.1	Illustration schématique des mécanismes impliqués dans la production du réservoir de COD allochtone. Au sein de la matière organique des sols (MOS) se situe un stock de matières organiques potentiellement solubilisables, pouvant par ailleurs être alimenté par des sources externes naturelles ou anthropiques. Ces matières organiques dissoutes (MOD) potentielles peuvent passer de la phase solide à la phase aqueuse - et inversement - suivant les conditions du milieu et ainsi devenir disponibles au transport convectif (modifié d'après Kalbitz et al., 2000).	5
1.2	Principaux réservoirs alimentant le compartiment COD de la solution du sol en contexte forestier et agricole : 1) pluviolessivat, 2) exsudats racinaires, 3) lyse microbienne, 4) humus, 5) décomposition de la litière ou de résidus de cultures, 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 (d'après Bolan et al., 2011).	7
1.3	Illustration schématique de la diminution verticale des concentrations et des flux de COD avec la profondeur en raison des processus d'adsorption et de minéralisation se produisant lors du transport du COD le long du profil de sol (modifié d'après Guggenberger et Kaiser, 2003). DOC = dissolved organic carbon.	8
1.4	Diagramme illustrant la différenciation spatiale le long du versant des domaines de bas-fond et de versant du point de vue de leur capacité à exporter le COD vers les rivières (modifié d'après Gruau et al., 2004a)	14
1.5	Illustration de la forte variabilité temporelle des concentrations en COD observée quelque soit la taille du bassin versant. Les données présentées concernent trois cours d'eau de Bretagne pour lesquels sont reportés les concentrations en COD et le débit pour les années hydrologiques 1999-2000, 2000-2001 et 2001-2002. On notera le synchronisme entre les épisodes de crue et les maxima en COD, ainsi que les concentrations généralement plus élevées à la reprise des écoulements, i.e. vers les mois d'octobre. La remontée des concentrations lors de la période estivale, particulièrement visible dans les bassins versants de faible superficie, a été attribué à une production de COD autochone (Morel, 2009). Source des données : Gruau et al., 2004a.	16
1.6	Schéma illustrant l'importance de la géométrie des écoulements dans le transfert du COD du sol vers la rivière. Une exportation du COD maximale nécessitera que les écoulements souterrains se produisent au sein des horizons organiques supérieurs du sol. A contrario, lorsque les écoulements souterrains se dérouleront dans les horizons minéraux du sol, typiquement en conditions de basses eaux, les flux de COD transférés des sols vers le cours d'eau seront faibles.	17

1.7	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 rendent compte des variabilités saisonnières et journalières des teneurs en COD des rivières (d'après Gruau et al., 2004a).	18
1.8	Graphiques illustrant (a) les variations des concentrations en COD dans le cours d'eau de Deer Creek lors de l'année hydrologique 1991-1992 et (b) l'hystérésis anti-horaire dessinée par la relation COD versus débit entre la phase de montée du niveau d'eau (flèche verte) et sa phase de récession (flèche rouge) (d'après Boyer et al., 1997).	19
1.9	Modèles conceptuels de l'exportation du COD des sols vers les cours d'eau. Les eaux souterraines pauvres en COD soutiennent les apports en COD lors des conditions de basses eaux (1). En début des événements de pluie ou de la fonte des neiges, la nappe remonte dans les horizons organiques riches en COD de surface et les flux de COD dans le cours d'eau augmentent (2). Comme la nappe continue de monter, une connexion hydrologique se fait entre les zones de bas-fond et les zones de versants, conduisant initialement à un apport d'eaux enrichies en COD via des écoulements préférentielles (3a), puis diluées par les eaux matricielles circulant dans les horizons minéraux (3b) (d'après Pacific et al., 2010).	21
1.10	Variations de la composition isotopique en carbone des plantes en C3 et des plantes en C4 en comparaison de la signature isotopique du CO ₂ atmosphérique en raison du fractionnement isotopique se produisant lors des cycles de photosynthèse différents entre les deux types de plantes (voir texte pour détails).	26
1.11	Variations de la composition isotopique en carbone des MO dans différents compartiments alimentant la solution du sol en COD. Données issues de (1) Santruckova et al., 2000a; (2) Pottoff et al., 2003; (3) Accoe et al., 2002, 2003; (4) Amiotte-Suchet et al., 2007.	27
1.12	Exemples de profils de $\delta^{13}\text{C}_{\text{MOS}}$ dans des sols sous couvert végétal de type C3 (issu de Wynn, 2007). SOC = soil organic carbon.	28
1.13	Variation des compositions isotopiques de composés isolés des feuilles de plantes vasculaires C3, exprimées par rapport à l'ensemble de la biomasse foliaire. Le rectangle encadre le premier et le troisième quartile des données, la ligne représente la médiane, le symbole représente la moyenne, et les barres d'erreur représentent le premier et le dernier percentile des données (issu de Bowling et al., 2007). . . .	30
1.14	Variations de la composition isotopique du COD avec la profondeur en lien avec celle de la MOS suivant deux études montrant des évolutions différentes. Données issues de (a) Ludwig et al., 2000 - symboles pleins : sols sous feuillus, symboles ouverts : sols sous résineux; (b) Sanderman et al., 2008 - symboles pleins : sols de prairie, symboles ouverts : sols forestiers.	32
1.15	Variation de la relation entre la composition isotopique de deux compartiments de MO (litière et MO du sol) et leur COD extrait (modifié d'après Amiotte-Suchet et al., 2007).	33
1.16	Profils théoriques des valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{MOS}}$ attendus entre les sols de bas-fond et les sols de versants dans un contexte de sols non soumis à un changement de végétation C3/C4 (modifié de Alewell et al., 2011).	34
1.17	Valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{MOS}}$ à deux profondeurs différentes sur des profils de sol réalisés le long du plusieurs transects amont-aval (issu de Schaub and Alewell, 2007)	35
2.1	Location map of the Kervidy-Naizin catchment (Brittany, France) showing the different sampling sites. Grey areas located along the stream channel network indicate the maximum extent of wetland zones.	43

2.2	Rainfall (bars), stream discharge (solid line) and water-table depth (dashed line) during the study period. The water-table depth data are for piezometer PK3, located in the wetland bottom area of the catchment.	48
2.3	Variation of (a) the organic carbon content and (b) the $\delta^{13}\text{C}_{\text{SOC}}$ values with soil depth for wetland and hillslope soils in the Kervidy-Naizin catchment. Error bars represent analytical accuracy.	50
2.4	Variations of (a) DOC concentrations and (b) $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values with soil depth for wetland and hillslope soils in the Kervidy-Naizin catchment. Waters from wetland soils correspond to soil solution, and waters from hillslope soils were collected in piezometers. Trends in the uppermost horizons of the wetland soils near the channel network are indicated in diagrams on the lower left (DOC) and lower right ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$). Errors bars represent analytical accuracy.	51
2.5	Variations in stream DOC concentration and stream $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values during storm event on 3 rd March 2009. Discharge is shown for comparison. Error bars represent analytical accuracy.. . . .	52
2.6	Discharge versus $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values (a) and DOC concentrations (b) during the storm event on 3 rd March 2009. Arrows indicate chronology.	53
2.7	Sketch illustrating the changes in DOC sources during storm event on 3 rd March 2009 as inferred from soil and stream $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values. The thickness of the arrow in the lower figures is proportional to the relative contribution of DOC sources to the total DOC flux. Open boxes on these figures indicate the range of carbon isotope compositions measured in the four considered DOC reservoirs.	55
2.8	Variations of relative groundwater and wetland DOC fluxes during storm event on 3 rd March 2009, as calculated from soil and stream $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values.	57
3.1	Location map of the Kervidy-Naizin experimental catchment (Brittany, France) showing the different instrumented sites. Grey areas located along the stream channel network indicate the maximum extent of wetland zones.	65
3.2	(a) Record of hourly discharge and daily rainfall ; (b) record of hourly piezometric levels in wetland (PK1) and upland (PK4) domains and evolution of the hydraulic gradients between PK1 and PK4 piezometers (horizontal dashed line indicates local ground surface) ; (c) evolution of Fe(II) concentrations in soil lysimeters. Vertical dashed lines delimit the four defined hydrological periods. See text for further explanation.	70
3.3	Seasonal trends in soil water DOC concentrations. Hourly piezometric levels in wetland (PK1) and upland (PK4) domains are plotted in the background. Vertical dashed lines delimit the four defined hydrological periods.	71
3.4	Seasonal trends in soil water SUVA values. Hourly piezometric levels in wetland (PK1) and upland (PK4) domains are plotted in the background. Vertical dashed lines delimit the four defined hydrological periods.	72
3.5	Seasonal evolution of soil water $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values. Hourly piezometric levels in wetland (PK1) and upland (PK4) domains are plotted in the background. Vertical dashed lines delimit the four defined hydrological periods.	73
3.6	Seasonal trends in stream water (a) DOC concentrations and (b) $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values. For $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values, open diamonds represent base-flow conditions, while black and grey diamonds represent peak-flow and “final” storm conditions, respectively. Vertical dashed lines delimit hydrological periods defined using soil hydrometric data. Hourly stream discharge is shown as solid grey line.	75

3.7	Block diagram comparing the seasonal evolution of the water-table level along the Mercy (wetland) – Kerolland (upland) continuum, along with the spatial variability of $\delta^{13}\text{C}$ for soil organic carbon (from Lambert et al., 2011). Indicated water-table levels correspond to mean depths recorded over the hydrological periods A, B and C.	78
3.8	Comparison of soil and stream water $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ trends at the transition between hydrological periods A and B (dashed vertical line). Hourly piezometric levels in wetland (PK1) and upland (PK4) domains are plotted in the background.	83
3.9	Relative contribution of each of the four defined hydrological periods to the total flux of DOC exported by the Kervidy-Naizin stream during the study period.	85
4.1	Location and geomorphic map of the Kervidy-Naizin experimental catchment (Brittany, France). Also shown are the sites where the instruments used in this study are installed. Grey areas located along the stream channel network indicate the maximum extension of the area of interaction between the organo-mineral horizon of the soils and the upper layer of the groundwater. The sketch in the lower left corner of the figure locates the position of the soil water samples previously analyzed and discussed by Lambert et al (submitted).	95
4.2	Sketch illustrating (a) variations of the soil organic carbon isotopic composition from the riparian wetland domain to the hillslope domains of the Kervidy-Naizin catchment and (b) seasonal variations of the $\delta^{13}\text{C}$ value of the DOC in the riparian wetland soils in phase with water table movements. Also shown are average measured water table depths during hydrological period A and B, illustrating upwards migration of shallow groundwater flow into the organic-rich horizons of upland soils with high $\delta^{13}\text{C}$ values during hydrological period B (arrows). Data source : Lambert et al (2011; submitted)	98
4.3	Comparison between rainfall, stream discharge and water table dynamics during the investigated periods. Monitored storm events are indicated by numbers.	101
4.4	Change in stream discharge and water table depth during investigated storm events.	102
4.5	Temporal variations in daily stream discharge and in-stream dissolved organic carbon concentrations (a) and nitrate and sulphate concentrations (b) at the catchment outlet during the study period.	103
4.6	Discharge versus dissolved organic concentrations showing hysteresis patterns (arrows indicate chronology) for the six investigated storm events.	104
4.7	Changes in stream DOC concentrations, stream $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values and stream discharge during the six investigated storm events.	105
4.8	End-member mixing diagrams for the six investigated storm events : (a) NO_3 versus dissolved organic carbon (COC); (b) SO_4 versus DOC; (c) SO_4 versus NO_3 . Data from November 11, 2010 storm event (event N°1) shown as filled grey circles. RW : rain water ; DGw : deep groundwater ; SRGw : shallow riparian groundwater ; HGw : hillslope groundwater. Filled areas for SRGw and HGw delimit the changes in concentration observed for these two end-members during the study period. Data source : Lambert et al (submitted); unpublished data.	107
4.9	End-member contributions during the six investigated storm events.	108
4.10	Comparison between storm flow DOC isotopic data and the seasonal DOC isotopic trend observed in riparian soil waters. Riparian soil water data are from Lambert et al [submitted].	109
4.11	Contribution of the organo-mineral and redoxic riparian soil horizons, respectively, to the total storm DOC flux as calculated using the EMMA method.	112
4.12	Relative contribution of riparian and upland DOC sources as calculated from isotopic data.	115

4.13	(a) Position des transects de Kerrolland (K) et de Guériniec (G) dans le bassin versant de Kervidy-Naizin, (b) et (c) dispositifs de prélèvement du ruissellement de surface, (d) et (e) position des dispositifs en bas de versant et en amont de la partie zone humide.	120
4.14	Bloc-diagrammes 3D (a) des concentrations en COD et (b) des valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{COD}}$ des différents réservoirs potentiels de COD à l'échelle du bassin versant de Kervidy-Naizin. La discrimination des différents réservoirs par le $\delta^{13}\text{C}_{\text{COD}}$ souligne la capacité de l'outil isotopique à identifier les différentes voies de transfert du COD et des éléments associés. Les valeurs correspondent aux moyennes moyennes et aux écart-types des valeurs obtenues pour chacun des réservoirs sur l'ensemble du cycle hydrologique 2010-2011.	122

Liste des tableaux

1.1	Isotopes stables et radioactifs du carbone (issu de Mook, 2001)	24
2.1	Soils data from wetland domains and cultivated hillslope, and waters data collected from soils solution collectors (wetland water) or piezometers (shallow and deep groundwaters). Individual measurements are presented.	46
4.1	Carbon isotope data for Mercy wetland and Kerolland transect soil samples.	114
4.2	Concentrations en COD et composition isotopique du COD des eaux de ruisselle- ment prélevées au bas du versant de Guériniec lors de 5 épisodes de pluie.	121
4.3	Concentrations en COD et composition isotopique du COD des eaux de zone hu- mide et des eaux souterraines sur la période hydrologique 2010-2011.	121

Chapitre 1

Introduction générale, contexte et objectifs de la thèse

1.1 Contexte de la thèse

Le carbone organique dissous (COD) est un élément majeur des eaux naturelles en raison de son implication dans de nombreux processus contrôlant le fonctionnement et la qualité des écosystèmes aquatiques. Le COD correspond à une définition opérationnelle qui réfère à la fraction organique retenue dans une eau après filtration de celle-ci à un seuil de coupure variant de 0,22 à 0,45 μm suivant les études. De façon générale, le COD des eaux naturelles inclut une faible proportion ($\sim 20\%$) de composés facilement identifiables de faible poids moléculaire comme les carbohydrates ou les acides aminés, et une forte proportion ($\sim 80\%$) de composés de haut poids moléculaire difficilement identifiables présentant une structure complexe, regroupés sous le terme de substances humiques (Thurman, 1985; Leenheer and Croué, 2003)

Dans les cours d'eau et les rivières, le COD est la principale source de nourriture et d'énergie pour les organismes aquatiques (Findley et al., 1991; Wetzel, 1992; Kaplan and Newbold, 1995), et exerce vis-à-vis d'eux un rôle protecteur par sa capacité à absorber une partie du rayonnement ultra violet (Zafariou et al., 1984; Dahlen et al., 1996; Zhuo and Jones, 1997). D'un autre côté, le COD influe sur l'acidité des eaux (Eshleman and Hemond, 1985; Hruska et al., 2003), affecte la complexation, la solubilité et la mobilité des métaux (Driscoll et al., 1988a; Shafer et al., 1997) ainsi que d'autres composés organiques polluants comme les pesticides (Piccollo, 1994), devenant de ce fait un vecteur de transport de ces éléments au sein des masses d'eau (Lawlor and Tipping, 2003). Le COD nuit aussi au traitement des eaux destinées à la consommation humaine lorsqu'il est présent à de fortes concentrations (i.e. $> 10 \text{ mg L}^{-1}$), par une élévation du coût du traitement des eaux et par la formation de sous-produits chlorés cancérigènes tels que les trihalométhanes (THM) ou les acides halo-acétiques (AHA) lors de l'étape de chloration (Alarconherrera et al., 1994; Siddiqui et al., 1997). Enfin, à une échelle plus globale, le COD transporté par les rivières est une composante à part entière du cycle du carbone (Ludwig et al., 1996), et, à ce titre, contribue à réguler la teneur en CO_2 de l'atmosphère terrestre (Cole et al., 2007; Battin et al., 2009; Aufdenkampe et al., 2011). Pour l'ensemble de ces raisons, il est important d'étudier l'origine du COD véhiculé par les cours d'eau, et ceci d'autant plus qu'un grand nombre de masses d'eau superficielles (rivières, lacs, retenues) d'Europe et d'Amérique du Nord ont vu leur teneur en COD fortement augmenter au cours des 30 dernières années, avec parfois un doublement des concentrations moyennes annuelles (Skjelkvåle et al., 2001; Driscoll et al., 2003; Worrall et al., 2003, 2004; Evans et al., 2005; Jardé et al., 2007;

Monteith et al., 2007). En effet, en plus de détériorer la qualité des eaux de surface, ces augmentations pourraient être symptomatiques de perturbations en cours dans la stabilité des réservoirs de carbone terrestre et océanique (e.g. Bellamy et al., 2007; Dawson and Smith, 2007)

Bien qu'il soit couramment admis que la majeure partie du COD exporté par les cours d'eau et les rivières soit produit dans les sols des bassins versants (voir plus loin), les questions de son origine, de ses mécanismes de production et de transfert des sols vers les cours d'eau restent encore largement débattues. Les travaux de cette thèse portent sur ces aspects. Cette étude a pour objectif l'analyse et à la compréhension des mécanismes de genèse et de transfert du COD du sol vers les rivières, en portant une attention particulière au rôle joué par l'hydrologie sur l'ensemble de ces processus. L'échelle spatiale d'investigation est celle du bassin versant élémentaire, unité spatiale adaptée pour l'étude intégrée des processus biogéochimiques et hydrologiques contrôlant les flux de solutés à l'exutoire des bassins, en raison de leur degré de caractérisation élevé par rapport aux grands bassins versants. De plus, le signal COD des rivières est généré dans ces bassins versants de tête, où les flux de COD exporté par unité de surface sont plus importants que ceux mesurés des bassins versants de plus grande échelle (Ågren et al., 2007; Alvarez-Cobelas et al., 2010).

1.2 Sources de COD

1.2.1 COD autochtone versus COD allochtone

Le COD des cours d'eau peut avoir deux origines. La première, appelée autochtone, correspond au COD produit directement au sein des cours d'eau principalement par les algues et les macrophytes. Le COD dérivé de ces organismes regroupe l'ensemble des composés émis dans le milieu par leur métabolisme ainsi que l'ensemble des produits de dégradation résultant de leur mort et de leur décomposition. Il s'agit principalement de composés très labiles de faible poids moléculaire, dont la vocation est d'être utilisés comme substrat par les organismes hétérotrophes présent dans le milieu ou d'être minéralisés via des processus enzymatiques et abiotiques (voir la synthèse de (Bertilsson and Jones, 2003)). En règle générale, la production du COD autochtone augmente avec la taille du cours d'eau (Meyer and Tate, 1983), et est maximale lors de la période estivale (Hood et al., 2003). La seconde source de COD, appelée allochtone, correspond au COD produit à partir de la dégradation de la matière organique terrestre (végétaux, biomasse du sol, racines,...) qui

est transféré des sols vers les cours d'eau par les eaux de nappe et de ruissellement. Elle intègre aussi les matières organiques d'origine anthropiques (rejets de station d'épurations, engrais agricoles,...) libérées dans les cours d'eau. La composante de COD allochtone est considérée comme majoritaire par beaucoup d'auteurs (Dosskey and Bertsch, 1994; Aitkenhead et al., 1999; Raymond and Bauer, 2001; Hélie and Hillaire-Marcel, 2006; Giesler et al., 2009; Morel, 2008; Laudon et al., 2011; Lloret et al., 2011; Bouillon et al., 2012)

Les principaux arguments en faveur d'une origine principalement allochtone du COD des cours d'eau sont :

1. L'observation globalement vérifiée selon laquelle plus les sols d'un bassin versant sont riches en matière organique (MO), plus la teneur en COD du cours d'eau est élevée (Hope et al., 1997; Aitkenhead et al., 1999). Les concentrations en COD sont par ailleurs souvent corrélées avec l'extension des zones humides au sein des bassins (Aitkenhead and McDowell, 2000; McClain et al., 2003; Aitkenhead et al., 2005).
2. Le fort synchronisme observé entre l'augmentation des concentrations en COD dans les rivières et l'augmentation du débit lors des périodes de crue et/ou de hautes eaux. Autrement dit, le fait que les transferts de COD soient plus importants lorsque les flux d'eau traversant les sols du bassin versant augmentent est un argument fort pour faire du COD allochtone la source principale du COD des cours d'eau.
3. Les valeurs de la composition isotopique en carbone ^{13}C du COD oscillent en général entre -16 et -30 ‰, ce qui correspond à la composition isotopique des plantes terrestres C3 et C4 (Raymond and Bauer, 2001; Guo et al., 2003; Ziegler and Brisco, 2004; Guo and Macdonald, 2006; Amiotte-Suchet et al., 2007)
4. Les données de $\Delta^{14}\text{C}$ du COD montrent des âges relativement anciens, i.e. supérieurs à la décennie (Raymond and Bauer, 2001; Billet et al., 2007; Sanderman et al., 2009), qui suggèrent ainsi une origine principalement allochtone étant donné que le COD autochtone résulte d'une production quasi "instantanée" dans le cours d'eau, et devrait ainsi se caractériser par un âge "jeune".
5. L'analyse de la composition moléculaire du COD rend compte en général d'une forte proportion de macro-molécules dérivées de la lignine, composé caractéristique des plantes vasculaires, indiquant ainsi une origine terrestre (Guo et al., 2003; Dalzell et al., 2005, 2007; Hernes et al., 2008). Par opposition, la proportion de composés simples pouvant dériver des organismes photosynthétiques aquatiques est faible (Leenheer and Croué, 2003; Evans et al., 2005; Guo and Macdonald, 2006)

1.2.2 Production et variabilité spatio-temporelle des stocks de COD allochtone

Sachant que la majeure partie du COD des cours d'eau provient des sols des bassins versants, il est nécessaire de connaître la variabilité spatiale de ce réservoir ainsi que les facteurs influençant la taille de ce stock. Le transfert du COD allochtone des sols vers les eaux de surface est un processus complexe (Fig. 1.1) qui combine des mécanismes (i) de production de matière organique (MO) potentiellement solubilisable à partir des MO solides apportées au sol ou contenues dans celui-ci et dont les origines peuvent être très diverses (Fig. 1.2), (ii) de mobilisation de ces MO potentiellement solubilisable en COD¹ et collecte du COD par la solution du sol, et enfin (iii) transport de la fraction de COD mobile vers les eaux de surface.

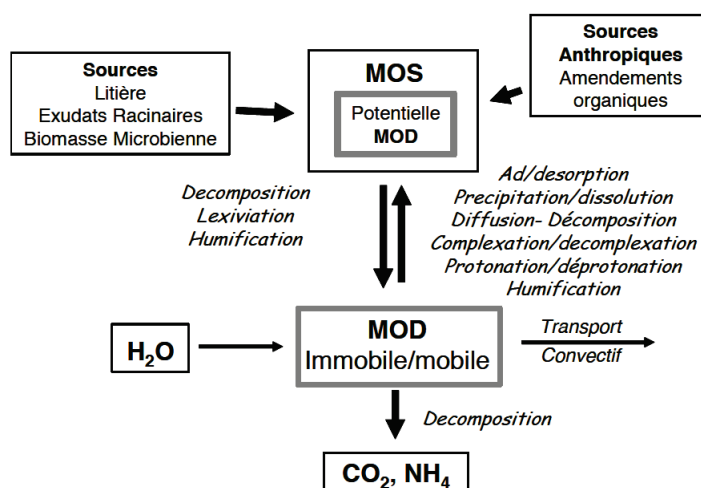


FIGURE 1.1 – Illustration schématique des mécanismes impliqués dans la production du réservoir de COD allochtone. Au sein de la matière organique des sols (MOS) se situe un stock de matières organiques potentiellement solubilisables, pouvant par ailleurs être alimenté par des sources externes naturelles ou anthropiques. Ces matières organiques dissoutes (MOD) potentielles peuvent passer de la phase solide à la phase aqueuse - et inversement - suivant les conditions du milieu et ainsi devenir disponibles au transport convectif (modifié d'après Kalbitz et al., 2000).

Le réservoir de MOD peut être subdivisé en une fraction mobile et une fraction immobile en fonction de sa localisation dans la porosité du sol (Tipping, 1998; Zsolnay, 2003). Seule la fraction mobile située dans les macropores du sol est sujette au transport convectif par les eaux de lessivage. La fraction immobile quant à elle est localisée dans la microporosité du sol, mais peut interagir avec la fraction mobile par diffusion (Xu and Saiers, 2010).

1. Le COD constitue la fraction majoritaire de la matière organique dissoute (MOD), laquelle est aussi constituée, par ordre décroissant, de H, N, O et S. La teneur en MOD d'une eau est couramment estimée par la concentration en COD de cette eau, le C étant le principal élément constitutif des MO mais aussi le plus simple à analyser.

Principaux réservoirs sources alimentant le compartiment COD des sols

D'une façon générale, le COD peut être vu comme un sous-produit de dégradation généré par l'activité microbienne au sein des horizons organiques supérieurs du sol (Kalbitz et al., 2000). De nombreux réservoirs sont susceptibles d'alimenter le compartiment COD de la solution du sol (Fig. 1.2). Les plus documentés sont : (i) la litière fraîche, correspondant aux MO solides recouvrant le sol et dont l'état de dégradation n'est pas très avancé, (ii) l'humus, ou fraction humique, correspondant aux matières organiques dégradées contenues au sein du sol et (iii) la biomasse du sol, qui peut à la fois consommer et générer du COD.

La litière et l'humus sont considérés comme étant les principales sources de COD en raison de leur plus grande abondance dans le sol (Kalbitz et al., 2000). Plusieurs études de terrain (Qualls et al., 1991; Qualls and Haines, 1991) et expérimentations sur colonne de sols menées en laboratoire (Moore and Dalva, 2001; Park et al., 2002) ont ainsi suggéré que la litière du sol constituerait une source significative de COD en raison de sa capacité à produire de larges quantités de MOD. À l'inverse, des études expérimentales menées à la fois en laboratoire (Fröberg et al., 2007; Müller et al., 2009) et sur le terrain (Hagedorn et al., 2004; Kalbitz et al., 2007) ont montré que le COD produit à partir de la litière ne représentait qu'une faible portion du flux de COD mesuré à la base de l'horizon organique. La fraction humique du sol jouerait dans ce cas un rôle dominant en tant que source du COD (voir aussi McDowell and Likens, 1988; Stutter et al., 2007; Sanderman et al., 2008). La faible contribution de la litière, contrastant avec sa forte capacité de production, pourrait s'expliquer par (i) la minéralisation rapide en CO_2 du COD issu de ce réservoir, constitué de composés facilement biodégradables (van Hees et al., 2005; Hagedorn et al., 2008) et (ii) des processus d'échanges physico-chimiques avec la fraction humique de la MOS conduisant à la rétention du compartiment «litière» au sein de l'horizon organique et à la libération de la «fraction humique» dans la solution du sol (Lajtha et al., 2005; Fröberg et al., 2007; Müller et al., 2009).

La biomasse du sol exerce elle aussi un contrôle direct sur la teneur en COD 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 (e.g. Ghani et al., 2007), voire est composée de leurs débris cellulaires (e.g. Akagi et al., 2007). Son rôle est ainsi rendu complexe de par sa capacité à contrôler la production du COD, mais aussi de par le fait qu'elle puisse servir à la fois de source (effet assèchement du sol; voir plus loin) et de puits (minéralisation) de COD.

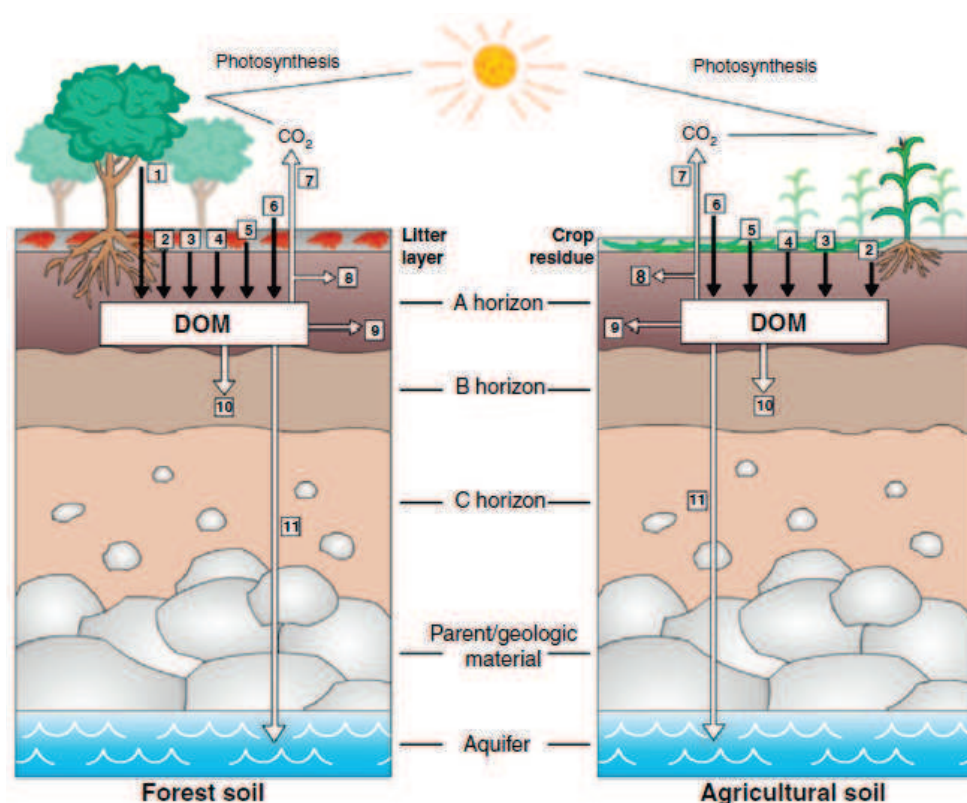


FIGURE 1.2 – Principaux réservoirs alimentant le compartiment COD de la solution du sol en contexte forestier et agricole : 1) pluviollessivat, 2) exsudats racinaires, 3) lyse microbienne, 4) humus, 5) décomposition de la litière ou de résidus de cultures, 6) amendements organiques. Principaux puits dissipant le COD contenu dans la solution du sol : 7) minéralisation microbienne, 8) assimilation microbienne, 9) lessivage latéral, 10) adsorption, 11) lessivage vertical (d'après Bolan et al., 2011).

Variabilité spatiale des concentrations en COD

L'une des caractéristiques spatiales principales des concentrations et des flux de COD des sols est de décroître très rapidement avec la profondeur (Fig. 1.3). Ainsi, la teneur en COD est souvent supérieure à 50 mg L^{-1} dans les horizons organiques supérieurs alors qu'elle est inférieure à 10 mg L^{-1} dans les horizons minéraux profonds (Michalzik et al., 2001; Guggenberger and Kaiser, 2003). Ceci peut s'expliquer par le fait que (i) les apports de MO, qu'ils soient naturels ou anthropiques, se font principalement par la surface (voir Fig. 1.2), (ii) l'hydrophobicité des MO conduit à une adsorption rapide de celle-ci sur les argiles (e.g. Jardine et al., 1989; Nelson et al., 1993) ainsi que sur les oxydes métalliques des sols (e.g. Kaiser et al., 1996; Ussiri and Johnson, 2004), limitant par là leur transport vers les horizons profonds des sols et les eaux de nappe, et (iii) la dégradation microbienne des MOD lors de leur transport vertical limite aussi les flux de COD vers les horizons profonds des sols (e.g. Qualls, 2005).

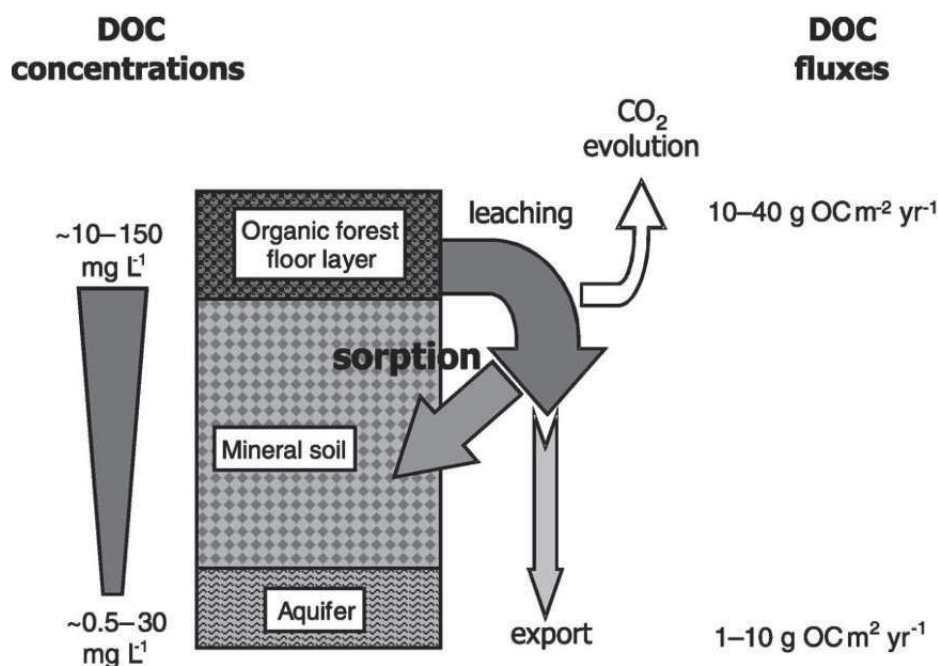


FIGURE 1.3 – Illustration schématique de la diminution verticale des concentrations et des flux de COD avec la profondeur en raison des processus d’adsorption et de minéralisation se produisant lors du transport du COD le long du profil de sol (modifié d’après Guggenberger et Kaiser, 2003). DOC = dissolved organic carbon.

Facteurs de contrôle sur la taille du réservoir de COD allochtone

En ce qui concerne les facteurs contrôlant la taille du réservoir de COD mobilisable, ils peuvent être regroupés en trois grandes catégories :

– Propriétés de la MOS.

La taille du stock de MOS. Le premier facteur de contrôle de la concentration en COD d’un sol est la taille du stock de MOS (Kalbitz et al., 2000). L’examen de la littérature montre que l’on peut énoncer le principe très simple et globalement vérifié suivant : plus un sol sera riche en MOS, plus la teneur en COD de sa solution sera élevée. La teneur en MOS dépend principalement du type de végétation présent à la surface des sols, ces derniers pouvant être classés d’un point de vue de leur stock de MO en fonction des grands types de biomes auxquels ils appartiennent, à savoir, dans l’ordre décroissant, tourbière/marais>forêt>prairie>culture>savanne/steppe>désert (Aitkenhead and McDowell, 2000).

La composition des MOS. De part leur variété de composition, toutes les MOS du sol ne produisent pas la même quantité de COD. Ainsi, plusieurs études ont montré que la production de COD était plus importante dans les forêts de feuillus

que dans les forêts de conifères (e.g. Hongve, 1999; Amiotte-Suchet et al., 2007), la différence de productivité pouvant varier d'un facteur 5 entre les deux biomes (Kuiters, 1993). De fait, 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).

La biomasse du sol. La diversité des communautés présentes au sein du sol peut aussi influencer la production de COD en raison de leur différente capacité à dégrader les MOS. Les champignons sont par exemple considérés comme étant les microorganismes les plus actifs sur ce point (Moller et al., 1999). Rappelons aussi que la biomasse peut constituer une source de COD (e.g. Lundquist et al., 1999).

- **Composition de la solution du sol.** La chimie de la solution du sol exerce un fort contrôle sur la capacité de celle-ci à dissoudre et mobiliser des MO, notamment via son pH, sa teneur en anions et sa teneur en cations.

Le pH. Dans la mesure où les MO sont des poly-électrolytes possédant de nombreux groupes fonctionnels à leur surface (hydroxyles, carboxyles, phénoliques,...), leur concentration en solution dépend naturellement du pH. La plupart des études menées en laboratoire (e.g. Tipping and Woof, 1990; Gu et al., 1994; Andersson et al., 2000; Münch et al., 2002) montrent que la solubilité des MO augmente nettement quand le pH augmente. Ainsi des expérimentations d'incubation de sol à différents pH menées sur des sols bretons ont montré qu'une augmentation du pH de 5 à 7 conduisait à multiplier par 5 la teneur en COD de la solution du sol (Grybos et al., 2009). Toutefois, des augmentations de concentrations en COD ont également été observées dans des expérimentations portant sur une diminution du pH du sol. Les hypothèses proposées pour expliquer ce résultat sont (i) le "lessivage" des cations métalliques liant entre elles les MOS du sol et les rendant ainsi plus hydrosolubles (i.e. Zech et al., 1994) et (ii) l'augmentation de la contribution relative des champignons sur la respiration du sol par rapport aux bactéries (Moller et al., 1999). Des effets antagonistes ont également été observés au cours d'études de terrain, certains auteurs concluant à une diminution des concentrations et flux de COD en réponse à une diminution du pH (Schindler et al., 1992; Clark et al., 2006), d'autres à l'inverse (Zech et al., 1994). Il semble néanmoins que, au vu de la littérature, l'effet dominant du pH soit celui d'une augmentation de la concentration en COD lorsque le pH de la solution du sol augmente.

La teneur en cations et en anions. Les cations interviennent sur la solubilité des MO par leur capacité à former des ponts métalliques entre molécules organiques chargées négativement (e.g. Münch et al., 2002). 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. McDowell 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 au niveau des sites d'adsorption de la phase solide du sol. Rangés par capacité de substitution croissante, l'ordre des anions couramment rencontrés dans les eaux naturelles est le suivant : $\text{Cl} < \text{SO}_4 < \text{PO}_4$ (e.g. Reemtsma et al., 1999). 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).

– **Facteurs environnementaux.**

La température. Un effet positif de la température sur la production de COD a rapidement été suggéré suite aux observations de fortes teneurs en COD dans les sols lors de la période estivale (Heikkinen, 1994; Hongve, 1999; Michalzik and Matzner, 1999; Tipping et al., 1999; Kalbitz et al., 2000; Kaiser et al., 2001a; Kalbitz et al., 2004; Stutter et al., 2007). Cependant, les résultats d'expérimentation en laboratoire ne sont pas aussi cohérents que les résultats de terrain, et fournissent au contraire des conclusions contradictoires quant à savoir si la température stimule ou inhibe la production de COD (Christ and David, 1996; Gödde et al., 1996; Marschner and Bredow, 2002; Chow et al., 2006; Gauthier et al., 2010; Xu and Saiers, 2010). Une augmentation de la production de COD avec la température, accompagnée d'un changement progressif dans sa composition, a été mise en évidence dans des expérimentations de lessivage de sols forestiers (Christ and David, 1996; Gödde et al., 1996; Xu and Saiers, 2010). Christ and David (1996) attribuent cette augmentation de production à une dégradation de la MOS plus importante en raison d'un effet positif de la température sur l'activité microbienne tandis que Xu and Saiers (2010) attribuent le même effet à l'influence de la température sur les processus abiotiques (désorption, diffusion, solubilité de la MO). Chow et al. (2006) quant à eux n'observent pas d'effet significatif d'une augmentation de la température sur la quantité de COD extractible de sols agricoles, résultat similaire à celui reporté par Gauthier et al. (2010) pour des sols forestiers du Massif Central. Ces derniers attribuent cette absence d'effet à

la nature récalcitrante de la MOS. Enfin, Marschner and Bredow (2002) observent de leur côté une diminution de la teneur en COD de sols agricoles soumis à une élévation de température, qu'ils interprètent comme étant due à la consommation du COD utilisé comme substrat par la biomasse du sol, dont l'activité et les besoins augmentent avec la température. De la même manière, des corrélations inverses entre température et teneur en MOD de la solution du sol ont été observées dans des sols bien drainés (Cronan, 1990).

L'humidité. A l'inverse des résultats sur la température, les résultats sur les effets de changement d'humidité du sol sur la production de COD par le sol sont nettement plus cohérents entre études de terrain et de laboratoire, notamment en ce qui concerne les conditions extrêmes de sécheresse ou de saturation des sols. De très fortes teneurs en COD sont ainsi couramment observées lors de la réhumectation de sols secs à la fin de l'été (e.g. Lundquist et al., 1999; Tipping et al., 1999). Les trois principales hypothèses avancées sont (voir la synthèse de Kalbitz et al., 2000) : (i) un effet de dessiccation du sol l'été rendant accessibles à la dissolution des molécules organiques qui ne l'étaient pas antérieurement, (ii) la dégradation d'une partie de la litière de l'année et (iii) la solubilisation de débris de bactéries aérobies stoppées dans leur développement par la sécheresse du sol et les températures élevées de l'été. Pour certains auteurs, les fortes proportions de bases hydrophiles (Christ and David, 1996) et de composés très faiblement aromatiques (Akagi et al., 2007) observées lors de la réhumectation de sols secs iraient dans le sens d'un surplus du COD produit à partir de la biomasse microbienne du sol. Dans des conditions radicalement opposées à la sécheresse estivale, des augmentations des concentrations en COD peuvent aussi survenir lorsque les sols sont en condition de saturation en eau prolongée lors de la période hivernale (e.g. Hagedorn et al., 2000a; Olivie-Lauquet et al., 2001). En effet, l'engorgement en eau des sols peut conduire à l'établissement de conditions anaérobiques susceptibles d'actionner différents mécanismes libérant du COD dans la solution du sol. Les deux hypothèses principales discutées dans la littérature sont (i) la dissolution réductive des oxy/hydroxydes de Fe et Mn conduisant à la libération de MO préalablement associée (Quantin et al., 2001; Zachara et al., 2001; Fiedler and Kalbitz, 2003) et (ii) la désorption de MO provoquée par l'augmentation du pH qui résulte des réactions successives de réduction (Avena and Koopal, 1998; Grybos et al., 2009). Les deux comportements (augmentation de concentrations en conditions

de sécheresse et de saturation en eau) ne doivent pas être considérés comme opposés dans la mesure où ils activent des mécanismes différents et mobilisent des réservoirs de COD probablement différents aussi. Ainsi, l'origine du COD lors des épisodes de réhumectation peut potentiellement être microbienne, tandis que le COD libéré lors de la saturation des sols doit probablement provenir d'une fraction plus humique de la MOS sachant que la composition de ce COD libéré est généralement enrichie en composés aromatiques (e.g. Grybos et al., 2009).

1.2.3 Synthèse

À l'échelle des bassins versants élémentaires, le COD des cours d'eau provient principalement des apports de MO allotchones. En raison de la répartition verticale des stocks de MOS le long du profil de sol, la zone source de COD allochtone des cours d'eau peut être vue comme étant limitée aux horizons organiques superficiels des sols, correspondant à une fine pellicule de surface souvent inférieure à 50 cm. La litière ainsi que la fraction humique sont considérées comme étant les sources majeures de COD de part leur plus grande abondance dans le sol, de plus en plus d'études s'accordant à faire de cette dernière le réservoir principal de COD dans les sols. Des sources secondaires comme la biomasse microbienne du sol peuvent néanmoins alimenter le compartiment COD de la solution du sol, notamment suite aux épisodes de sécheresse.

L'examen de la littérature montre que de nombreux facteurs sont susceptibles de contrôler la concentration en COD de la solution du sol. En établir une hiérarchisation est un exercice difficile en raison de l'existence de nombreux résultats contradictoires sur l'effet positif ou négatif de tel ou tel facteur (e.g. la température). En fait, ces apparentes contradictions résultent probablement d'interactions entre les différents facteurs, qui font qu'un mécanisme considéré comme non actif en règle général peut le devenir sous certaines conditions particulières propres à certaines expérimentations ou situations de terrain. La libération de grandes quantités de COD lors des épisodes d'extrême sécheresse des sols en est une parfaite illustration. Par ailleurs, les différents réservoirs de COD étant de nature différente, ils ne présentent probablement pas les mêmes sensibilités quand aux changements de conditions du sol, ajoutant ainsi de la complexité quant à l'étude des différents facteurs intervenant sur la production de COD. Notons enfin que la diversité des protocoles expérimentaux, et plus particulièrement la méthodologie d'extraction du COD utilisée (colonne ou batch) est également susceptible de générer des différences de réponse du COD.

Toutefois, quelques facteurs aux effets univoques émergent. Ainsi, on peut s'attendre à trouver des augmentations de la teneur en COD des sols après un épisode de sécheresse ou suite à l'installation de conditions anaérobiques en réponse à un engorgement prolongé du sol. Le rôle de la température semble plus controversé, la difficulté venant ici du fait que ce facteur joue sur l'ensemble des mécanismes biotiques et abiotiques impliqués non seulement dans la production mais aussi dans la dissipation du COD. Comprendre l'effet de la température reste ainsi un enjeu de recherche majeur, étant donné que l'augmentation de la teneur en gaz à effet de serre de l'atmosphère est censée augmenter la température de la surface terrestre de 2 à 6°C suivant les modèles et les régions du globe (IPPC, 2007).

En dernier point, si l'examen de la littérature a pu mettre en avant la complexité des différents facteurs intervenant dans le contrôle de la production du COD au sein du sol, il existe peu d'études s'intéressant à l'existence d'un éventuel relais dans les sources de COD activées sous contrôle des conditions hydro-climatiques. Plus particulièrement, l'influence des variations saisonnières de l'état hydrologique du bassin versant sur les mécanismes de production/dissipation du COD dans les sols contribuant au transfert du COD des sols vers les rivières n'a pas été abordée. Pourtant, la dynamique des eaux souterraines dans le versant conditionne l'état hydrique des sols de bas-fond, en opposant des saisons estivales durant lesquelles les sols sont soumis à un fort assèchement à des saisons hivernales et printanières humides lors desquelles les sols sont couramment saturés en eau de part la remontée de la nappe en surface. Au vu du rôle de l'humidité sur l'impact de la production de COD dans les sols, mieux caractériser l'effet de la succession de ces périodes humides/sèches sur les sources et mécanismes de production de COD par le sol apparaît être un point clé dans l'étude des mécanismes de production et de régénération du réservoir de COD allochtone des cours d'eau.

1.3 Exportation du COD allochtone du sol vers le cours d'eau

1.3.1 Influence de la topographie et de la pédologie

Le transfert de COD du sol vers la rivière implique qu'il n'y ait ni adsorption ni minéralisation pendant le transport, ou du moins dans une mesure limitée. Cette simple considération nécessite que deux conditions soient remplies pour qu'il y ait transfert du sol vers la rivière. Premièrement, que le transfert se fasse au sein des horizons organiques afin de limiter l'adsorption sur les phases minérales du sol, et deuxièmement qu'il se fasse dans

1.3. Exportation du COD allochtone du sol vers le cours d'eau

un continuum de saturation afin d'éviter la minéralisation. De ces deux conditions résulte une forte différence spatiale dans la capacité des sols à être des sources de COD pour les rivières (McDowell and Likens, 1988). En effet, les sols de zone de versant sont généralement bien drainés, et les transferts d'eau y sont verticaux (Fig. 1.4). En conséquence, le COD pourra être soit adsorbé sur les phases minérales des horizons minéraux inférieurs du sol soit minéralisé par les microorganismes, ce transfert se produisant en condition de non-saturation. Les horizons minéraux pourront être considérés comme une "barrière" limitant les transferts de COD des sols de ces zones vers la rivière. À l'inverse, la présence régulière de la nappe dans les sols de fond de vallée entraîne la dégradation de la texture de ces derniers, diminuant ainsi leur capacité de drainage. Les transferts y sont principalement latéraux du fait de l'émergence de la nappe et du gradient hydraulique imposé par la mise en charge de la nappe des versants. Les écoulements latéraux empêchent par ailleurs la minéralisation du COD. Ainsi, les domaines de bas-fond sont considérés comme des zones de transfert rapide du COD des sols vers les cours d'eau. Nous verrons plus loin que cette différenciation spatiale, quoique globalement admise, fait actuellement l'objet d'un débat quant au rôle des zones de versants en tant que zones sources possible d'une partie du COD des cours d'eau.

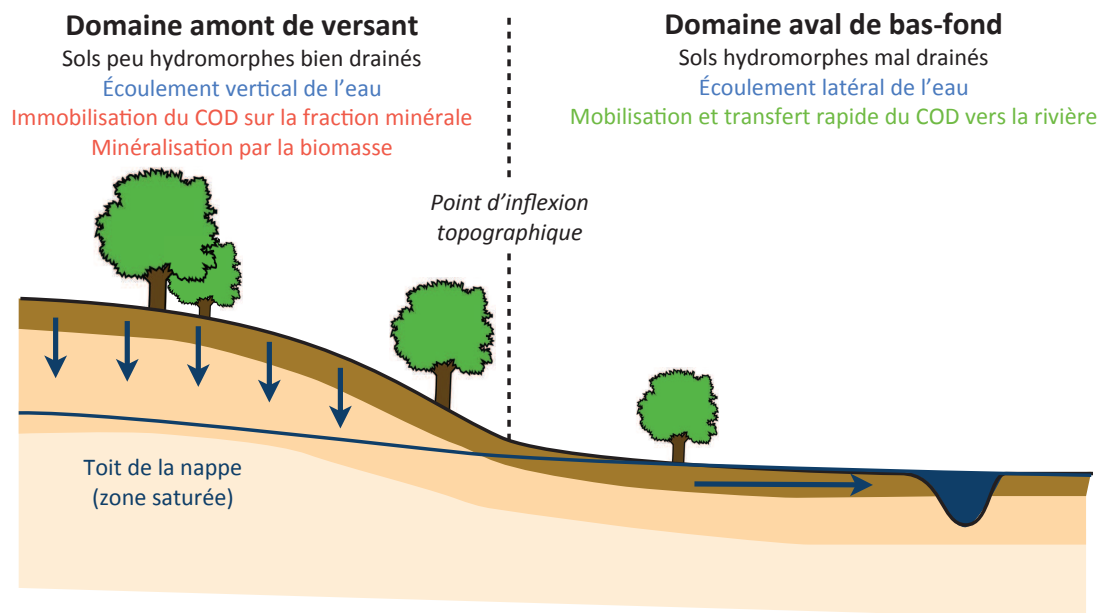


FIGURE 1.4 – Diagramme illustrant la différenciation spatiale le long du versant des domaines de bas-fond et de versant du point de vue de leur capacité à exporter le COD vers les rivières (modifié d'après Gruau et al., 2004a)

1.3.2 Variabilités temporelles des teneurs en COD des cours d'eau

Autant la topographie et la pédologie sont à l'origine de variations dans la localisation spatiale des sources de la MOD véhiculées par les rivières, autant les variations hydroclimatiques sont elles à l'origine d'une forte variabilité temporelle des concentrations en COD des cours d'eau. On distinguera à ce niveau les variations aux échelles de temps longues (tendances pluri-annuelles et variations inter-annuelles) des variations aux échelles de temps courtes (journalières et saisonnières). Les variations aux échelles de temps longues (augmentations long-terme des concentrations par exemple) conduisent à des questionnements spécifiques sur le rôle du climat, de l'occupation des sols et des pratiques agricoles sur les transferts de COD aux échelles de temps longues (e.g. Worrall et al., 2003; Gruau et al., 2004a; Evans et al., 2005; Monteith et al., 2007). Les travaux réalisés lors de cette thèse ayant pour but l'analyse et la compréhension des mécanismes de genèse et de transfert du COD à l'échelle saisonnière, les lecteurs intéressés par la dynamique du COD sur des temps longs sont renvoyés à ces travaux.

Sur des échelles de temps plus courtes, les concentrations en COD d'un cours d'eau varient suivant deux échelles bien différenciées : la journée et la saison (Fig. 1.5). Les variations à l'échelle de la journée correspondent à l'opposition entre les événements de crue et les périodes d'inter-crue, les premiers étant associés à des concentrations en COD élevées et les seconds à des concentrations en COD nettement plus faibles. Les variations saisonnières quant à elles marquent l'opposition entre l'été et l'hiver, les concentrations en COD étant généralement plus élevées lors de la période hivernale que lors de la période estivale, avec, en climat tempéré, des teneurs en COD maximales à la fin de l'automne lors de la reprise des écoulements (e.g. Scott et al., 1998; Lumsdon et al., 2005; Turmel et al., 2005; Cooper et al., 2007; Clark et al., 2008; Dawson et al., 2008; Inamdar et al., 2008). La superposition de ces deux fréquences fait que la teneur en COD d'un cours d'eau varie très fortement à l'exutoire des bassins versants et ceci tout au long d'un cycle hydrologique annuel et quelque soit la taille des bassins (Fig. 1.5).

Par ailleurs, l'augmentation des concentrations en COD se produisant lors des crues, i.e. lorsque le débit augmente, font que les flux sont maximums lors de ces épisodes, qui constituent de ce fait les moments principaux d'exportation du COD par les cours d'eau (Hinton et al., 1997; Inamdar et al., 2006; Dalzell et al., 2007; Clark et al., 2008; Morel et al., 2009; Raymond and Saiers, 2010).

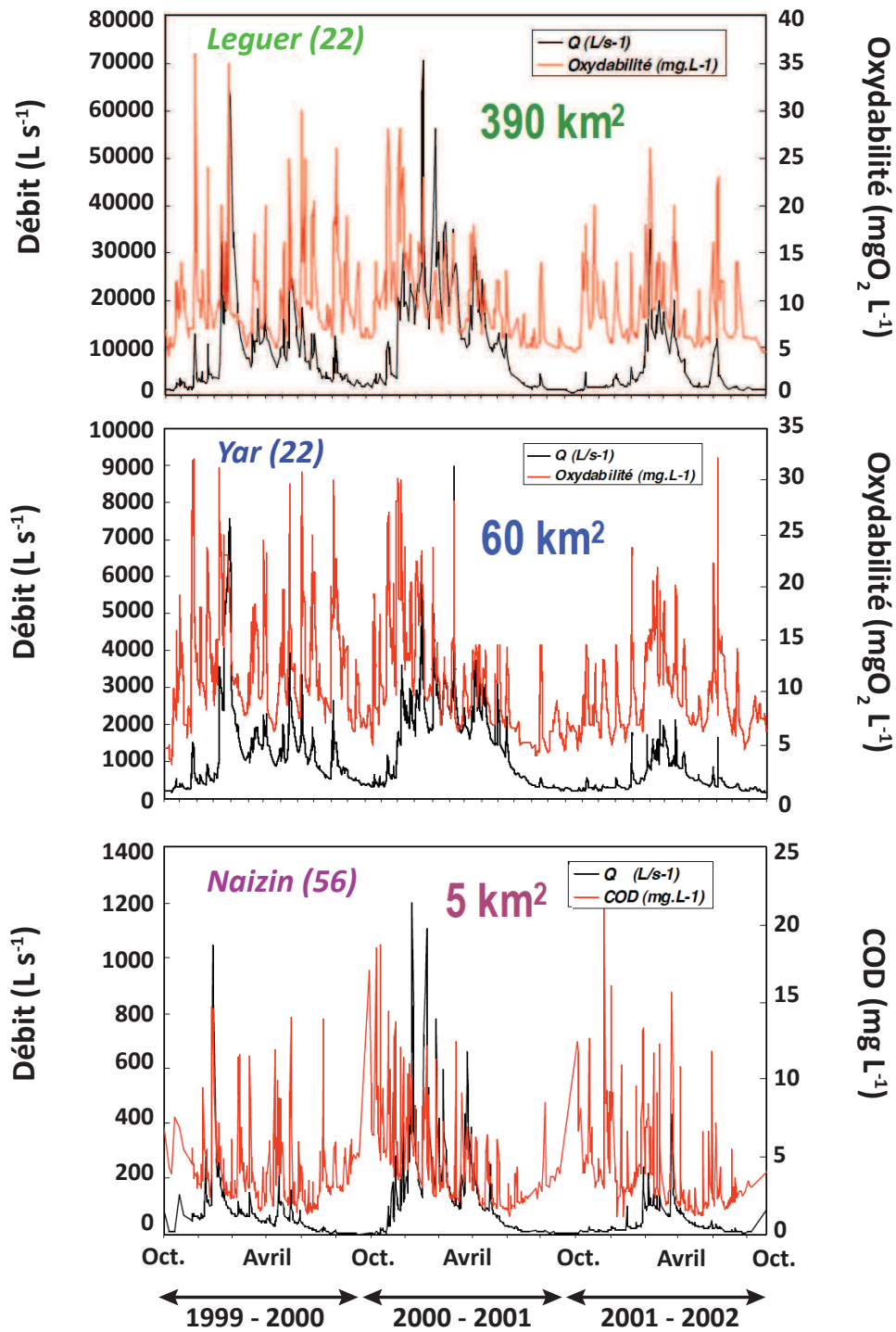


FIGURE 1.5 – Illustration de la forte variabilité temporelle des concentrations en COD observée quelque soit la taille du bassin versant. Les données présentées concernent trois cours d'eau de Bretagne pour lesquels sont reportés les concentrations en COD et le débit pour les années hydrologiques 1999-2000, 2000-2001 et 2001-2002. On notera le synchronisme entre les épisodes de crue et les maxima en COD, ainsi que les concentrations généralement plus élevées à la reprise des écoulements, i.e. vers les mois d'octobre. La remontée des concentrations lors de la période estivale, particulièrement visible dans les bassins versants de faible superficie, a été attribué à une production de COD autochtone (Morel, 2009). Source des données : Gruau et al., 2004a.

Horizon organique du sol
Forte teneur en COD
Forte capacité d'exportation

Horizon minéraux du sol
Faible teneur en COD
Faible capacité d'exportation

Remontée des écoulements le long du profil de sol

En fait, deux mécanismes sont particulièrement aptes à générer de forts transferts de COD des sols vers le cours d'eau. Il s'agit (i) de la remontée de la nappe dans les sols de fond de vallée situé aux abords des rivières, et (ii) les processus de ruissellement à la

1.3. Exportation du COD allochtone du sol vers le cours d'eau

surface du sol, et plus particulièrement ceux se développant sur les zones saturées de fond de vallée. La superposition de ces deux processus fournit un cadre pour mieux comprendre la variabilité des concentrations en COD des rivières aux échelles saisonnière et journalière, et notamment le fait que les teneurs en COD soient globalement plus élevées en périodes de hautes eaux que pendant les étiages et augmentent lors des épisodes de crues (Fig. 1.7). Ces deux mécanismes ont par ailleurs été invoqués comme étant les principaux mécanismes de transfert du COD allochtone des sols vers les cours d'eau dans un grand nombre de bassins versants aux contextes physiographiques variés (McDowell and Likens, 1988; Moore, 1989; Hornberger et al., 1994; Boyer et al., 1996, 1997; Hinton et al., 1997; Hagedorn et al., 2000b; McGlynn and McDonnell, 2003a; Inamdar et al., 2004; Hood et al., 2006; Dalzell et al., 2005; Clark et al., 2008; Vidon et al., 2008; Fellman et al., 2009; Morel et al., 2009; Sanderman et al., 2009; Stutter et al., 2012)

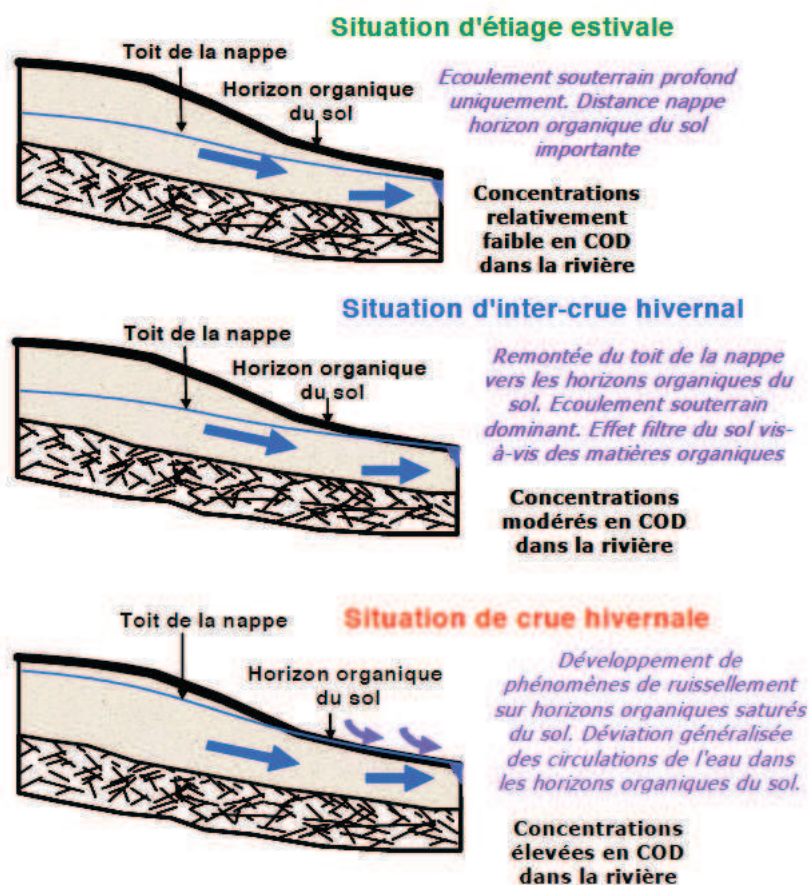


FIGURE 1.7 – Schéma illustrant les mécanismes de remontée de nappe en fond de vallée et de ruissellement sur la surface de ces zones une fois celle-ci saturée. Ces deux mécanismes rendent compte des variabilités saisonnières et journalières des teneurs en COD des rivières (d'après Gruau et al., 2004a).

Si un consensus existe pour associer l'augmentation journalière et saisonnière des concentrations en COD aux mécanismes de remontée de nappe dans les sols ripariens et de ruissellement sur surface saturée dans ces zones, des divergences existent quant aux raisons conduisant à la diminution des concentrations lors de la phase de récession de débit, autant à l'échelle de la saison qu'à l'échelle de la crue. De fait, après avoir généralement atteint un pic de concentration avant ou pendant le pic de débit, la teneur en COD des cours d'eau diminue de façon rapide alors que le débit reste important (Fig 1.8a). Il en résulte ainsi une relation hystérésis horaire lorsque les concentrations en COD sont exprimées en fonction du débit (Fig 1.8b). Les concentrations en COD sont, pour une valeur de débit identique, plus importantes lors de la phase de montée du niveau d'eau que lors de la phase de récession.

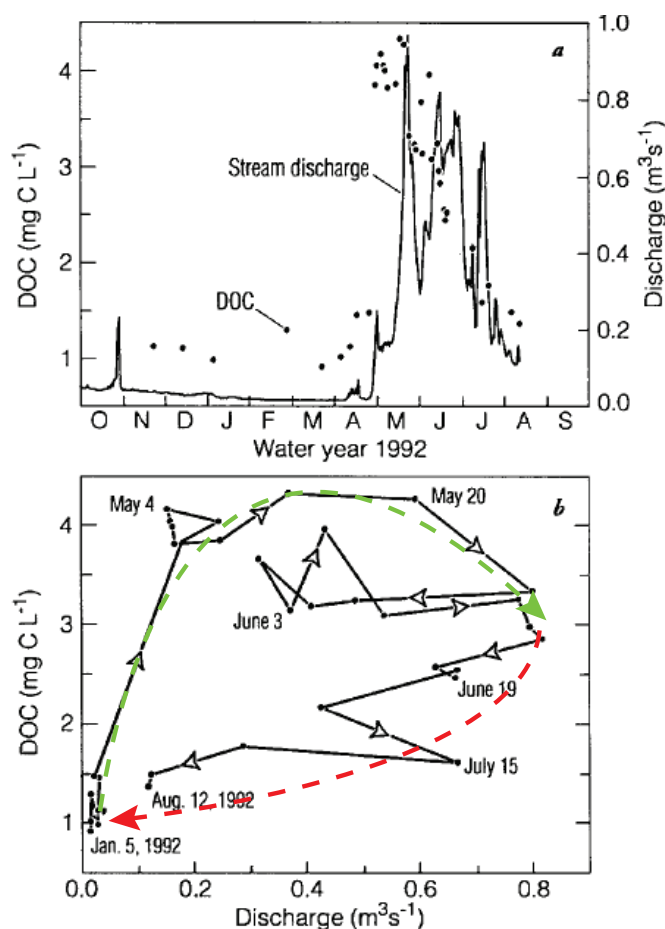


FIGURE 1.8 – Graphiques illustrant (a) les variations des concentrations en COD dans le cours d'eau de Deer Creek lors de l'année hydrologique 1991-1992 et (b) l'hystérésis anti-horaire dessinée par la relation COD versus débit entre la phase de montée du niveau d'eau (flèche verte) et sa phase de récession (flèche rouge) (d'après Boyer et al., 1997).

L'examen de la littérature à ce sujet montre que deux modèles conceptuels ont été proposés pour expliquer les changements temporels de concentrations en COD dans les cours d'eau en fonction du débit (Fig. 1.9). Le premier (scénario 1-2, Fig. 1.9), proposé par Hornberger et al. (1994) et Boyer et al. (1996), attribue la diminution des concentrations en COD du cours d'eau à l'épuisement progressif du réservoir de COD du sol suite à la remontée de la nappe dans les sols ripariens (voir aussi Scott et al., 1998; Brooks et al., 1999; Turmel et al., 2005; Sebestyen et al., 2009; Andrews et al., 2011). Ce modèle conceptuel a deux implications majeures. Tout d'abord, il fait des zones plates de fond de vallée les principales sources du COD à l'échelle du bassin versant. Ensuite, le réservoir du COD est supposé unique et de taille limitée, sa mobilisation et son épuisement contrôlèrent la dynamique des teneurs en COD mesurées lors du cycle hydrologique.

Cependant, l'hypothèse d'un cycle associant «production estivale de COD» et lessivage progressif de ce stock de COD en hiver et au printemps se heurte à plusieurs difficultés. Tout d'abord, l'observation de changements saisonniers dans la composition et l'âge du COD trouvé dans les sols et les cours d'eau n'est pas en accord avec l'hypothèse d'un stock unique de COD (Buffam et al., 2001; Neff et al., 2006; Sanderman et al., 2009; Inamdar et al., 2011; Bouillon et al., 2012; Stutter et al., 2012). Surtout, la contribution des eaux de versant à l'exportation du COD ne doit pas être négligée, celle-ci pouvant se faire soit par le développement d'écoulements temporaires générés au sein des horizons organiques du sol ou à l'interface sol/substratum, susceptibles de transférer de façon rapide le COD des sols des versants vers les cours d'eau (Cronan, 1990; Hangen et al., 2001; McGlynn and McDonnell, 2003a,b; Hood et al., 2006; Weiler and McDonnell, 2006), soit par l'établissement d'une connexion hydrologique permanente le long du continuum rivière-zone riparienne-versant (Inamdar and Mitchell, 2007; Pacific et al., 2010).

Ainsi, en opposition au modèle de Hornberger et al. (1994) et Boyer et al. (1996), McGlynn et McDonnell (2003a) ont proposé un modèle conceptuel d'exportation du COD alternatif dans lequel la dynamique du COD dans les cours d'eau serait contrôlée par un relai et le mélange de plusieurs réservoirs de COD spatialement distincts dans le bassin versant (scénario 1-3, Fig. 1.9). Selon ce modèle, les variations de concentration du COD résulteraient de changements dans les voies de transfert hydrologiques. Les diminutions en concentration observées pendant les phases de récession du débit pourraient être attribuées aux effets combinés d'une diminution de la participation des zones ripariennes en tant que source du COD et à l'apport d'eau appauvrie en COD en provenance des versants (Mc-

Glynn et McDonnell, 2003a, 2003b ; Hood et al., 2006). Dans cette hypothèse, l'évolution saisonnière des concentrations en COD à l'exutoire des bassins versants ne résulterait pas d'un cycle biphasique associant périodes de production et période d'exportation d'un stock fini et localisé de COD, mais de la connexion/déconnexion dans le temps de différents réservoirs spatialement distincts et possédant des stocks illimités ou limités de COD (voir aussi Inamdar et Mitchell, 2007 ; Morel et al., 2009 ; Sanderman et al., 2009 ; Pacific et al., 2010).

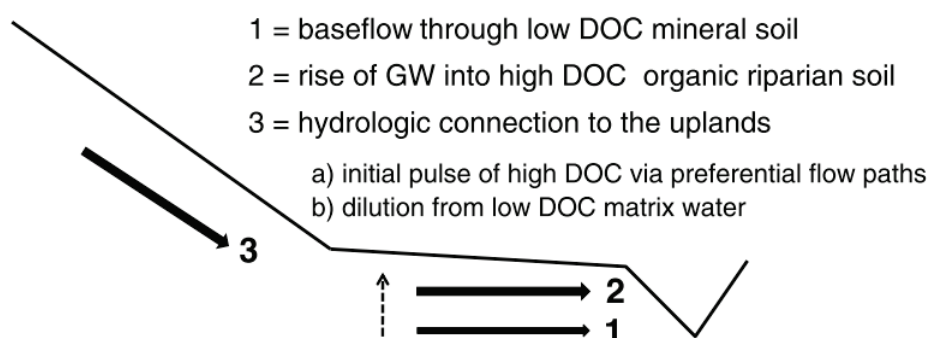


FIGURE 1.9 – Modèles conceptuels de l'exportation du COD des sols vers les cours d'eau. Les eaux souterraines pauvres en COD soutiennent les apports en COD lors des conditions de basses eaux (1). En début des événements de pluie ou de la fonte des neiges, la nappe remonte dans les horizons organiques riches en COD de surface et les flux de COD dans le cours d'eau augmentent (2). Comme la nappe continue de monter, une connexion hydrologique se fait entre les zones de bas-fond et les zones de versants, conduisant initialement à un apport d'eaux enrichies en COD via des écoulements préférentiels (3a), puis diluées par les eaux matricielles circulant dans les horizons minéraux (3b) (d'après Pacific et al., 2010).

1.3.4 Synthèse

À l'échelle du bassin versant élémentaire, les zones plates de fond de vallée sont vues comme étant des zones sources privilégiées de COD pour les cours d'eau. Leur position adjacente favorise l'établissement d'une connexion hydrologique entre les horizons organiques du sol et le cours d'eau. Les mécanismes de remontée de nappe et de ruissellement sur surface saturée se formant dans ces domaines sont vus comme étant les principaux processus responsables du transfert du COD des sols vers les cours d'eau. Les périodes de hautes eaux et de crue constituent des "pulses" de transfert du COD pendant lesquels la majeure partie des flux annuels de COD transitent à l'exutoire des bassins. À l'inverse des sols de bas-fond, les sols de versant sont supposés être faiblement contributifs à l'exportation du COD en raison d'un transfert vertical prédominant faisant des horizons minéraux

des barrières qui limitent la mobilité du COD de ces zones vers les cours d'eau.

Toutefois, ce schéma qui oppose «zones plates de fond de vallée sources de COD» et «zones de versant non exportatrice de COD» a récemment été remis en question, notamment en ce qui concerne les explications avancées pour décrire les hystérésis observées entre la concentration en COD et le débit de l'eau. Ces modèles diffèrent sur deux points : (i) la localisation spatiale des sources contributives à l'exportation du COD lors des crues ou à l'échelle de la saison et (ii) le caractère fini ou non du réservoir de COD mobilisé. Ainsi, le premier modèle (Hornberger et al., 1994 ; Boyer et al., 1996) fait des sols de bas-fond la source principale de COD, dont le caractère limité expliquerait la diminution progressive des concentrations dans le cours d'eau. Le second modèle attribue quant à lui les changements de concentrations du COD à un jeu de connexion/déconnexion entre différentes zones spatiales du bassin versant (bas-fond et versant), dont le jeu serait contrôlé par des changements dans les voies de transfert de l'eau (McGlynn et McDonnell, 2003a). Dans ce second modèle, le caractère limité ou non des différents réservoirs mobilisés varierait en fonction de leur localisation dans le bassin versant, i.e. illimité pour les zones ripariennes et limité pour les zones de versant (Sanderman et al., 2009). Préciser la localisation spatiale des sources du COD à l'échelle du bassin versant ainsi que le caractère limité ou illimité de ces sources est un enjeu majeur de recherche. En effet, ces deux caractéristiques constituent les deux différences majeures des modèles de transfert du COD actuellement proposés.

1.4 Apports des isotopes du carbone à l'étude de la dynamique du COD dans les bassins versants

Les études conduites jusqu'ici sur la dynamique du COD en lien avec l'hydrologie se sont beaucoup focalisées sur l'analyse des concentrations en COD. Pourtant, en raison des processus d'adsorption, de minéralisation et d'interaction avec la MOS, la composition du COD contenu dans la solution du sol est susceptible de varier spatialement (e.g. Sanderman et al., 2008). De ce fait, la caractérisation chimique, spectroscopique et moléculaire du COD des cours d'eau peut fournir des informations cruciales sur (i) les sources de COD mobilisées ainsi que (ii) leur dynamique de transfert. Ainsi, les propriétés optiques telles que le SUVA (specific ultra violet absorbance) (Weishaar et al., 2003; Hood et al., 2006; Vidon et al., 2008; Wagnera et al., 2008; Fellman et al., 2009; Nguyen et al., 2010) et les spectres 3D d'excitation-émission de fluorescence de la MOD (McKnight et al., 2001; Katsuyama and

Othe, 2002; Fellman et al., 2009; Inamdar et al., 2011) ont récemment été proposées et utilisées comme outil de traçage des sources et de la dynamique de transfert du COD dans les bassins versants.

Parmi l'ensemble des traceurs potentiels dérivés du COD, la composition en isotopes stables du carbone ($\delta^{13}\text{C}$) est particulièrement intéressante pour deux raisons : (i) l'existence de signatures isotopiques propres aux différents réservoirs sources du COD (humus, litière, biomasse du sol) permet de reconnaître leur contribution aux flux de COD dans les sols et (ii) l'existence de variations spatialement organisées de la composition isotopique du COD, tant verticalement que latéralement, permet ainsi de localiser les sources de COD dans le bassin versant. Après un court rappel sur les isotopes stables, nous passons en revue ci-dessous les différentes caractéristiques des signatures isotopiques de la MOS et leurs potentialités en matière de traçage des sources et des dynamiques du COD au sein des bassins versants.

1.4.1 Les isotopes stables du carbone : définition, abondance naturelle et notations

Les isotopes du carbone

En physique nucléaire et en chimie, deux atomes sont dits isotopes si leurs noyaux ont un nombre de protons Z identique mais un nombre de neutrons N différent. Le nombre de masse d'un atome est le nombre de nucléons - protons et neutrons - que contient le noyau de cet atome. Ainsi, par définition, le nombre de masse diffère entre les isotopes d'un même élément. Si le nombre de neutrons en excès dans le noyau n'est pas trop important, alors ce dernier est stable. Dans le cas contraire, le noyau devient instable, on parlera d'isotope radioactif. Ces derniers sont caractérisés par un temps de demi-vie, correspondant à la durée au bout de laquelle le nombre de radionucléides présents dans l'échantillon est réduit de moitié. Dans le cas des isotopes du carbone, on distinguera deux isotopes stables, le ^{12}C , isotope stable léger et le ^{13}C , isotope stable dit lourd, ainsi qu'un isotope radioactif, le ^{14}C (Tableau 1.1).

Les isotopes radiogéniques peuvent être utilisés en tant que traceurs, mais ils sont surtout étudiés en tant que géochronomètres en raison de la loi de décroissance radioactive qui gouverne leur évolution dans le milieu naturel. Le ^{14}C peut ainsi s'avérer utile pour estimer l'âge des MOD dans les solutions de sol (e.g. Schiff et al., 1990; Sanderman et al., 2008), ainsi que dans les cours d'eau (e.g. Raymond and Bauer, 2001; Billet et al., 2007)

1.4. Apports des isotopes du carbone à l'étude de la dynamique du COD dans les bassins versants

Les isotopes stables, quant à eux, peuvent être utilisés en tant que (i) témoins des échanges biogéochimiques passés en raison des changements de rapport des concentrations en isotopes d'un élément lors de ces processus, et (ii) aussi en tant que traceurs en raison de l'acquisition pour un composé d'une signature isotopique caractéristique, en raison des échanges biogéochimiques ou physiques se produisant dans le milieu naturel.

TABLEAU 1.1 – Isotopes stables et radioactifs du carbone (issu de Mook, 2001)

Isotope	^{12}C	^{13}C	^{14}C
Nombre de Z/N	6/6	6/7	6/8
Stabilité	stable	stable	instable (demi-vie 5730 ans)
Abondance naturelle (%)	0,989	0,011	$< 10^{-12}$

Notations des isotopes stables

Le rapport isotopique d'un échantillon se définit par :

$$R_{\text{échantillon}} = \frac{\text{teneur de l'isotope rare/lourd}}{\text{teneur de l'isotope abondant/léger}}$$

soit, pour le carbone,

$$R_{\text{échantillon}} = \frac{{}^{13}\text{C}}{{}^{12}\text{C}}$$

Ce rapport conduit à un résultat avec un grand nombre de chiffres après la virgule (5 ou 6). Ainsi, en vue de limiter les biais entre laboratoires et de faciliter les comparaisons entre échantillons, le rapport isotopique d'un composé est généralement reporté comme une déviation du rapport isotopique de l'échantillon par rapport à un échantillon de référence ou standard international. Cette notation $\delta^{13}\text{C}$ est définie de la façon suivante (Craig, 1957) :

$$\delta^{13}\text{C} (\text{‰}) = \left(\frac{R_{\text{échantillon}}}{R_{\text{standard}}} - 1 \right) \times 1000$$

Dans le cas du carbone, la référence internationale standard est la composition isotopique d'un fossile de bélemnite de la formation Pee Dee (PDB) en Caroline du Sud (Crétacé), dont la valeur est $R_{\text{PDB}} = 0,0112372$. L'échantillon standard international utilisé est relativement riche en ^{13}C par rapport aux échantillons biologiques actuels. En consé-

quence les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ des échantillons sont en grande majorité négatives (e.g. Mook, 2001). Le $\delta^{13}\text{C}$ d'un composé sera par ailleurs d'autant plus négatif que ce produit sera pauvre en ^{13}C comparativement au standard international. La précision des valeurs, quant à elle, est de l'ordre de 0,1 à 0,2 ‰ suivant les protocoles de mesures et les instruments utilisés. Des écarts de compositions isotopiques sont alors considérés significatifs lorsqu'ils sont supérieurs à 0,5 ‰.

Le fractionnement isotopique

Les processus physiques, chimiques ou biologiques qui se produisent dans le milieu naturel peuvent conduire à d'infimes variations dans la composition isotopique d'un échantillon en raison de la différence de masse atomique entre le ^{12}C et le ^{13}C . Ces phénomènes à l'origine de ces différences isotopiques sont appelés *fractionnements isotopiques*. On peut distinguer les fractionnements isotopiques cinétiques et thermodynamiques. Les effets isotopiques cinétiques sont liés à une différence de vitesse au cours de réactions chimiques ou de phénomènes de transport. L'isotope lourd a généralement tendance à réagir plus lentement que l'isotope léger. Les effets isotopiques thermodynamiques (ou à l'équilibre) sont, quant à eux, en relation avec les constantes d'équilibre au cours d'équilibres chimiques ou d'équilibres de phase. Ils traduisent les différences de constante d'équilibre des isotopomères² contenant des isotopes lourds de ceux contenant des isotopes légers. La discrimination isotopique naturelle du carbone au cours de la photosynthèse est présentée comme exemple pour illustrer le principe du fractionnement isotopique.

La composition isotopique en carbone du CO_2 atmosphérique assimilé par les plantes lors de la photosynthèse est $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} = -8$ ‰. Les variations naturelles isotopiques observées dans les tissus chlorophylliens par rapport à l'air ambiant sont dues aux phénomènes de fractionnement ou de discrimination isotopique qui se produisent entre molécules «légères» ($^{12}\text{CO}_2$) et molécules «lourdes» ($^{13}\text{CO}_2$) lors de l'assimilation du carbone à la lumière. La différence de masse entre les deux isotopes stables du carbone va en effet induire un ralentissement de la diffusion gazeuse à travers les pores stomatiques du ^{13}C par rapport au ^{12}C , plus léger (fractionnement cinétique), ou encore une diminution des constantes de vitesse des réactions enzymatiques pour l'isotope lourd (fractionnement thermodynamique). En conséquence, les plantes sont appauvries en ^{13}C par rapport au CO_2 atmosphérique (Fig. 1.10). Par ailleurs, les réactions de photosynthèses varient suivant les espèces végétales,

2. Chacun des isomères qui ont le même nombre d'atomes isotopiquement distincts mais qui diffèrent par la position de ces atomes.

ce qui entraîne ainsi des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ différentes suivant les plantes considérées (Smith and Epstein, 1971). On distinguera par exemple les plantes C3 des plantes C4 par le fait que l'intermédiaire métabolique impliqué dans le processus de fixation du CO_2 est composé respectivement de 3 ou 4 atomes de carbone. Le fractionnement isotopique est plus prononcé dans les plantes C3 que dans les plantes C4. En conséquence, les plantes en C3 sont nettement plus enrichies en ^{12}C qu'en ^{13}C , autrement dit leur signature isotopique est plus faible (Fig. 1.11 - Smith et Epstein, 1971). Ainsi, par ordre décroissant, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} = -8 \text{‰}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{plantes C4}} = -12 \text{‰}$ en moyenne (de -9 à -15‰) et $\delta^{13}\text{C}_{\text{plantes C3}} = -28 \text{‰}$ en moyenne (de -21 à -35 ‰).

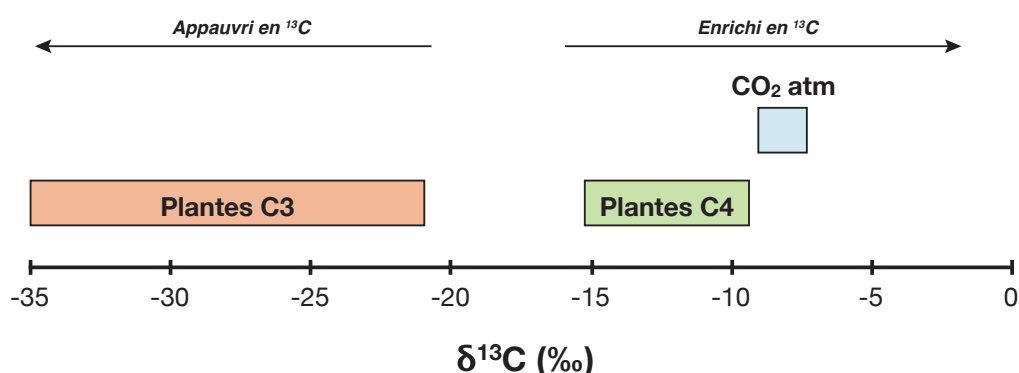


FIGURE 1.10 – Variations de la composition isotopique en carbone des plantes en C3 et des plantes en C4 en comparaison de la signature isotopique du CO_2 atmosphérique en raison du fractionnement isotopique se produisant lors des cycles de photosynthèse différents entre les deux types de plantes (voir texte pour détails).

1.4.2 Composition isotopique en ^{13}C des réservoirs sources de COD

D'une façon générale, une MO est enrichie en ^{13}C par rapport au matériel d'origine dont elle provient (e.g. Lichtfouse et al., 1995; von Fischer and Tieszen, 1995). Par exemple, Amiotte-Suchet et al. (2007) ont reporté des augmentations de 1 à 3 ‰ entre les valeurs $\delta^{13}\text{C}$ des MO primaires (feuilles, tiges, de -31,0 à -28,3‰) et les MO superficielles du sol (litière, MO des horizons organiques, de -28,0 à -26,3‰) dans des sols forestiers situés dans le Morvan (Fig. 1.11). De la même façon, la litière présente une composition isotopique légèrement appauvrie en ^{13}C à celle des MOS contenues dans les premiers centimètres du sol (Balesdent et al., 1993; von Fischer and Tieszen, 1995; Amiotte-Suchet et al., 2007; Sanderman et al., 2008).

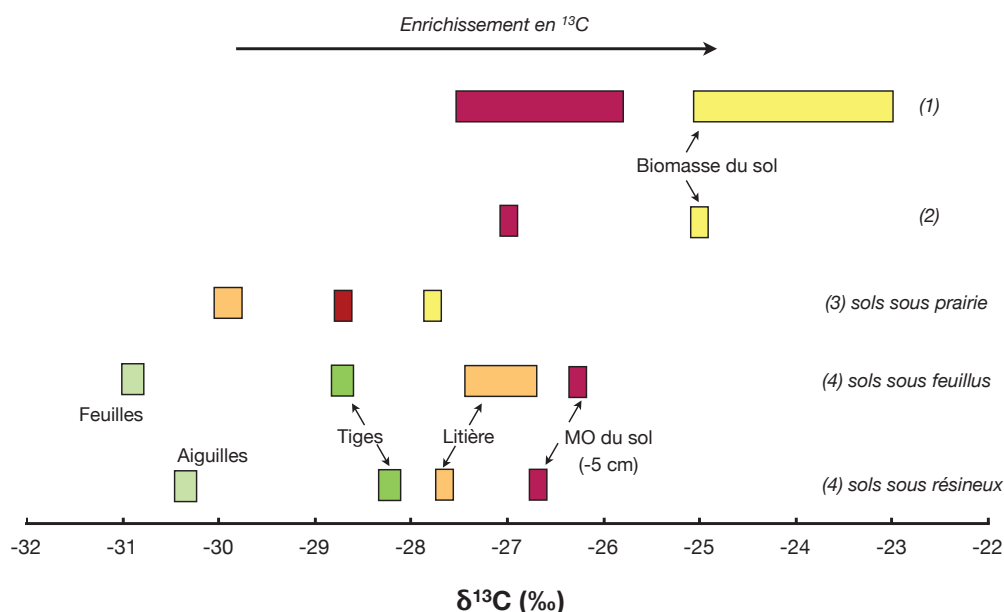


FIGURE 1.11 – Variations de la composition isotopique en carbone des MO dans différents compartiments alimentant la solution du sol en COD. Données issues de (1) Santruckova et al., 2000a ; (2) Pottoff et al., 2003 ; (3) Accoe et al., 2002, 2003 ; (4) Amiotte-Suchet et al., 2007.

Une hypothèse avancée pour expliquer cet enrichissement progressif en ^{13}C en lien avec la « fraîcheur » des MO est la discrimination isotopique du ^{13}C par rapport au ^{12}C lors du processus des décomposition des MO par la biomasse du sol (Balesdent et al., 1993; Balesdent and Mariotti, 1996; Ågren et al., 1996; Högberg and Ekblad, 1996; Accoe et al., 2002). Cette hypothèse est décrite plus en détail dans la section suivante. Quoiqu'il en soit, les variations de composition isotopique entre les différents réservoirs sources de COD nous offre la possibilité de pouvoir détecter des changements dans les sources et mécanismes de production du COD transféré des sols vers les rivières. L'hypothèse de la participation d'un réservoir d'origine microbienne au flux de COD des rivières devrait par exemple s'illustrer par des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ élevées dans le cours d'eau.

1.4.3 Variabilité verticale des MOS le long du profil de sol

L'une des caractéristiques générales des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ de la MOS dans les sols bien drainés est d'augmenter de 1,5 à 5 ‰ et plus avec la profondeur du sol (Fig. 1.12 – Balesdent et al., 1993; Balesdent and Mariotti, 1996; Lichtfouse et al., 1995; von Fischer and Tieszen, 1995; Amiotte-Suchet et al., 1999; Ludwig et al., 2000; Poage and Feng, 2004; Wynn et al., 2005, 2006; Böstrom et al., 2007; Alewell et al., 2011; Pausch and Kuzyakov, 2012).

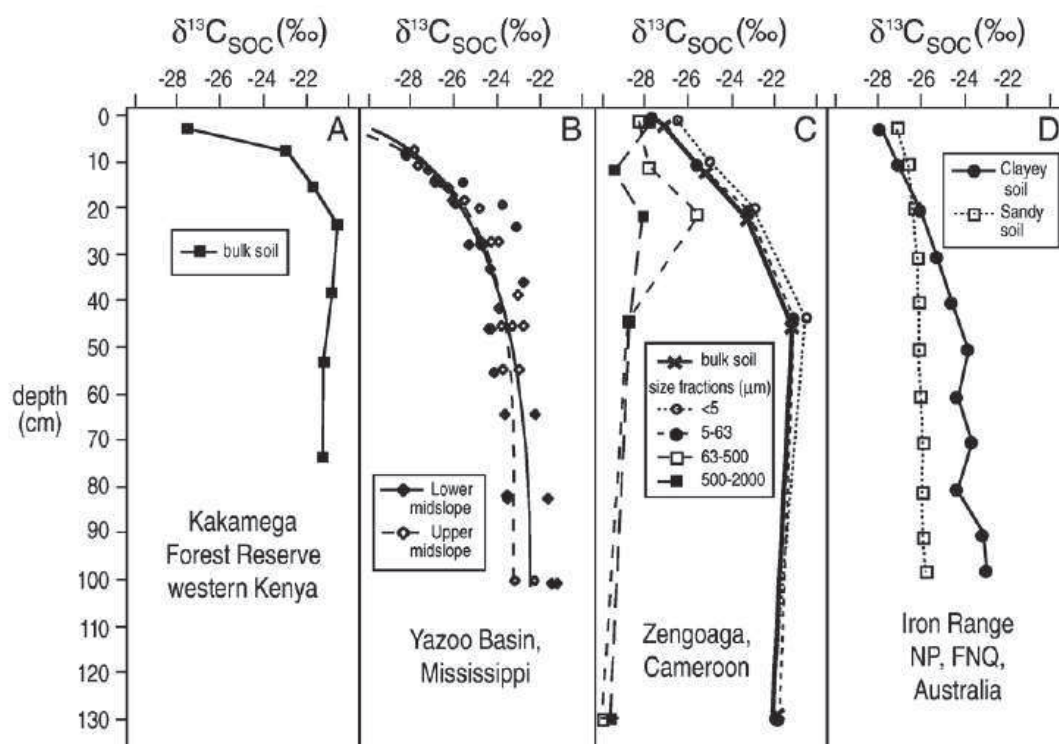


FIGURE 1.12 – Exemples de profils de $\delta^{13}\text{C}_{\text{MOS}}$ dans des sols sous couvert végétal de type C3 (issu de Wynn, 2007). SOC = soil organic carbon.

La formation de ce gradient résulte d'un vaste ensemble de processus dont les importances relatives ne sont pas encore bien cernées. Les différents mécanismes évoqués pour expliquer le gradient de $\delta^{13}\text{C}_{\text{MOS}}$ peuvent être classés en trois groupes :

1. **Fractionnement isotopique lors de la décomposition de la MOS.** Selon cette hypothèse, un fractionnement cinétique se produit lors de la respiration des microorganismes du sol qui utiliseraient préférentiellement le ^{12}C au ^{13}C . Ceci conduirait ainsi à l'enrichissement en ^{13}C de la fraction de MOS restante, d'où une augmentation des valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{MOS}}$ avec la profondeur (Blair et al., 1985; Gleixner et al., 1993; Balesdent and Mariotti, 1996). Cette hypothèse est supportée par le fait (i) que l'augmentation des valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{MOS}}$ s'accompagnent généralement d'une diminution dans la teneur en MOS des sols (Amiotte-Suchet et al., 1999; Accoe et al., 2002, 2003), (ii) que la biomasse du sol, qui utilise la fraction restante de la MOS lors de son métabolisme (Blair et al., 1985; Gleixner et al., 1993), soit enrichie en ^{13}C (e.g. Potthoff et al., 2003; Wallander et al., 2004) et (iii) que le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ produit lors de la respiration est généralement enrichi en ^{13}C par rapport à la MOS (e.g.

Amiotte-Suchet et al., 1999). Toutefois, dans une étude en laboratoire, Santrücková et al. (2000a) ont montré que la composition isotopique du CO₂ produit par l'activité microbienne du sol était appauvri en ¹³C, avec notamment des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ proches de celle de la MOS. Les auteurs ont ainsi conclu que les organismes hétérotrophes du sol utilisaient préférentiellement des composés enrichis en ¹³C lors de leur respiration, ce qui conduirait, à l'inverse de l'hypothèse précédemment énoncée, à un appauvrissement en ¹³C dans la fraction de MO restante (voir aussi Santrücková et al., 2000b).

2. **Apports de MO de composition isotopique différente.** Les hypothèses de ce groupe supposent que le profil de $\delta^{13}\text{C}_{\text{MOS}}$ résulte en partie d'un apport par mélange physique de MO isotopiquement distinctes à la MOS déjà présente au sein du sol.

L'effet Suess. La combustion des énergies fossiles ainsi que la déforestation amorcées au début de la Révolution Industrielle ont entraîné à partir du XVIII^e siècle la libération dans l'atmosphère de CO₂ appauvri en ¹³C (Suess, 1955), provoquant en conséquence une diminution d'environ 1,4 ‰ de la valeur de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ de notre atmosphère (Frideli et al., 1986). La composition isotopique des plantes étant en tout premier lieu déterminée par celle du CO₂ atmosphérique, l'effet Suess pourrait expliquer, à hauteur de 1,4 ‰, une partie du gradient de $\delta^{13}\text{C}_{\text{MOS}}$ (von Fischer and Tieszen, 1995; Francey et al., 1999).

Incorporation de MO d'origine racinaire et microbienne. De nombreuses études ont montré que les racines d'une plante étaient enrichies en ¹³C par rapport au reste de sa biomasse (e.g. Wedin et al., 1995). L'apport de MO dérivées des racines au sein des horizons organiques pourrait donc conduire à une augmentation de la valeur isotopique de la MOS globale. De la même façon, l'incorporation et la protection physique dans la MOS de composés d'origine microbienne enrichis en ¹³C (Gleixner et al., 1993; Högberg et al., 1999) est un processus qui explique, selon certains auteurs, la majorité du gradient de $\delta^{13}\text{C}_{\text{MOS}}$ observé dans les sols (Santrücková et al., 2000b; Böstrom et al., 2007).

Rotation plantes C3/C4 et variation de composition intra-espèce. Le mélange entre des MOS dont l'origine diffère constitue la troisième hypothèse de ce groupe. L'exemple le plus parlant, et à la base de nombreux travaux portant sur la dynamique de la MOS dans le sol, est l'impact du changement de couvert végétal d'un sol entre des plantes C3 et C4 sur le gradient de $\delta^{13}\text{C}_{\text{MOS}}$, en raison des signatures contras-

tées de ces deux types de végétations (e.g. Balesdent et al., 1993 - voir Fig. 1.11). Cependant, au sein d'un même groupe, les valeurs $\delta^{13}\text{C}_{\text{MOS}}$ varient fortement (e.g. de -35 à -21 ‰ pour les plantes C3) et sont fonction de facteurs environnementaux tels que l'humidité ambiante (Ehleringer et al., 1993) ou la salinité (Sandquist and Ehleringer, 1995). Un mélange de MOS dérivées des mêmes plantes en C3 mais ayant été soumises à des variations dans ces facteurs peut ainsi conduire à des variations dans le profil de $\delta^{13}\text{C}_{\text{MOS}}$.

3. **Décomposition ou préservation préférentielle de composés ayant des signatures isotopiques différentes.** La MOS globale est constituée d'un large ensemble de composés organiques dont la signature isotopique en carbone varie fortement (gamme de variation d'environ 10 ‰, Fig. 1.13). Les composés dérivées des lipides et/ou de la lignine sont ainsi connus pour être appauvris en ^{13}C par rapport à la biomasse de la plante, tandis qu'au contraire les sucres, les acides aminés et la cellulose sont enrichis en ^{13}C par rapport à l'ensemble de la plante (voir la synthèse de Bowling et al., 2008).

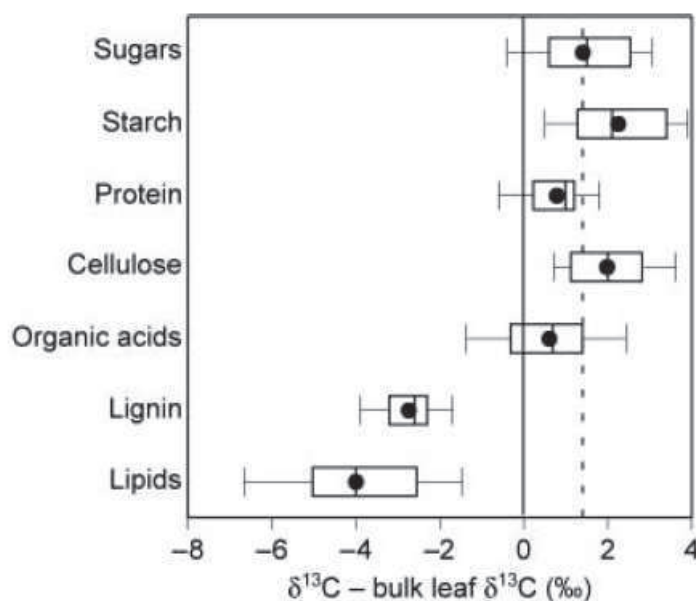


FIGURE 1.13 – Variation des compositions isotopiques de composés isolés des feuilles de plantes vasculaires C3, exprimées par rapport à l'ensemble de la biomasse foliaire. Le rectangle encadre le premier et le troisième quartile des données, la ligne représente la médiane, le symbole représente la moyenne, et les barres d'erreur représentent le premier et le dernier percentile des données (issu de Bowling et al., 2007).

Comme ces composés sont aussi caractérisés par un degré de stabilité dans le sol plus ou moins important, la préservation ou au contraire la décomposition de ces composés

individuels va influencer sur la valeur de $\delta^{13}\text{C}_{\text{MOS}}$ «finale» (e.g. Balesdent and Mariotti, 1996; Ludwig et al., 2000; Kaiser et al., 2001b; Tu and Dawson, 2005). Cependant, la direction (augmentation ou diminution) et l'amplitude de variation sur la valeur finale de $\delta^{13}\text{C}_{\text{MOS}}$ restent à définir, et peuvent par ailleurs être contre-balançées par les autres processus impactant le profil de $\delta^{13}\text{C}_{\text{MOS}}$. A noter par exemple que la préservation des composés dérivés de la lignine, composé considéré comme réfractaire à la décomposition, vient à contre-sens de l'augmentation du gradient de $\delta^{13}\text{C}_{\text{MOS}}$ couramment observé dans les sols bien drainés. Ceci illustre bien le fait que la composition isotopique de la MOS et son évolution avec la profondeur résulte d'un ensemble de processus en interaction les uns avec les autres.

Ce tour d'horizon des hypothèses discutées et débattues sur la formation d'un gradient vertical de la composition isotopique de la MOS soulignent le nombre de facteurs qui agissent sur sa dynamique et la complexité de leurs interactions. Toutefois, l'existence de ces gradients est d'un réel intérêt dans l'optique de tracer les sources de COD, car (i) il permet de différencier les horizons supérieurs du sol appauvris en ^{13}C des horizons minéraux profonds enrichis en ^{13}C (voir Fig. 1.12) et (ii) les quelques études portant sur la composition isotopique des MOS et des MOD ont montré que les variations de composition isotopique de la MOS se répercutaient sur celles de la MOD (e.g. Ziegler et Brisco, 2004; Amiotte-Suchet et al., 2007, Sanderman et al., 2008). Ainsi, un fort gradient vertical des valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{COD}}$ dans le sol peut aussi être observé de la surface vers la profondeur (Fig. 1.14 - Ludwig et al. 2000; Kaiser et al., 2001; Sanderman et al., 2008).

Cependant, les facteurs de contrôle de ce gradient restent sujets à discussion, les valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{COD}}$ pouvant tout aussi bien augmenter (Sanderman et al., 2008) que diminuer (Ludwig et al., 2000) avec la profondeur (Fig. 1.14), ou encore être supérieures ou inférieures aux valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{MOS}}$ (Amiotte-Suchet et al., 2007 - Fig. 1.15). Les gradients verticaux de $\delta^{13}\text{C}_{\text{COD}}$ ont été interprétés en termes de processus d'adsorption, de décomposition, et d'échange avec une fraction réactive de la MOS (e.g. Schiff et al., 1990, 1997; Trumbore et al., 1992; Ludwig et al., 2000; Kaiser et al., 2001b; Sanderman et al., 2008). Cependant, comme dans le cas du gradient vertical isotopique de la MOS, la part respective de ces différents processus reste sujette à discussion. Ainsi, Ludwig et al (2000) attribuent la diminution du gradient de $\delta^{13}\text{C}_{\text{COD}}$ à l'adsorption ou à la dégradation de composés labiles du COD enrichis en ^{13}C tels que la cellulose ou les acides aminés (voir Fig. 1.13). Kaiser et al. (2001), via des expérimentations d'adsorption en laboratoire, argument au contraire

1.4. Apports des isotopes du carbone à l'étude de la dynamique du COD dans les bassins versants

que ces composés, pour la plupart hydrophiles, tendent à rester dans la solution du sol plutôt qu'à s'adsorber sur les surfaces minérales. Ils suggèrent ainsi que l'adsorption de la fraction hydrophobe du COD appauvrie en ^{13}C contribue à l'augmentation des valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{COD}}$ observée dans leurs sols, la proportion de composés hydrophiles augmentant en conséquence avec la profondeur du sol. Enfin, Sanderman et al. (2008) attribue la formation d'un gradient positif des valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{COD}}$ à l'effet combiné de processus de dégradation du COD en surface et de processus d'échange avec la MOS enrichie en ^{13}C lors de son transport latéral dans le sol.

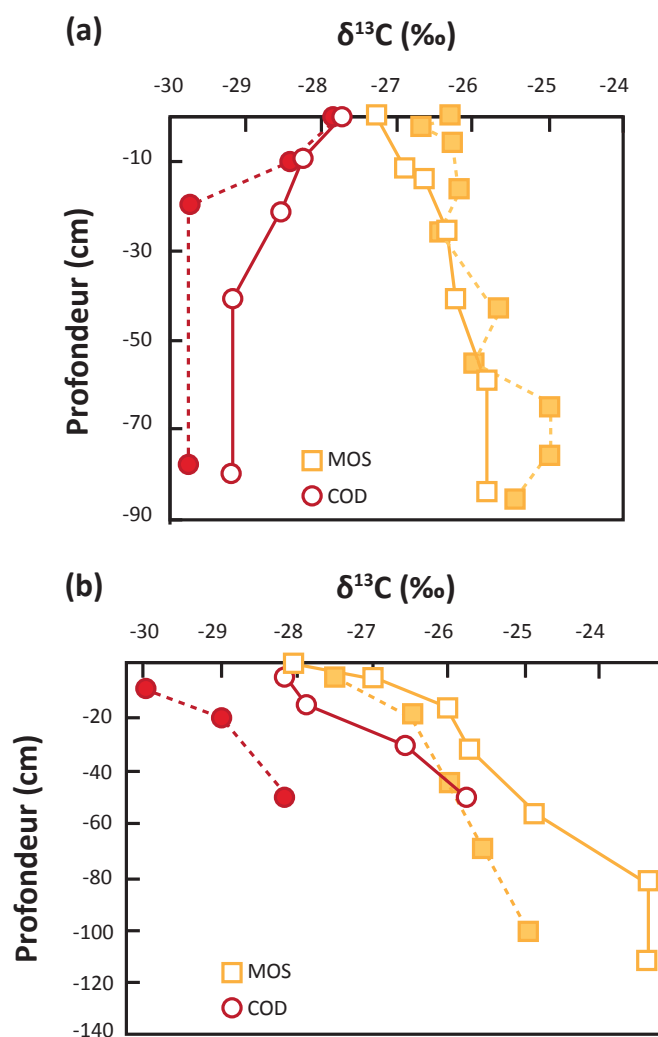


FIGURE 1.14 – Variations de la composition isotopique du COD avec la profondeur en lien avec celle de la MOS suivant deux études montrant des évolutions différentes. Données issues de (a) Ludwig et al., 2000 - symboles pleins : sols sous feuillus, symboles ouverts : sols sous résineux ; (b) Sanderman et al., 2008 - symboles pleins : sols de prairie, symboles ouverts : sols forestiers.

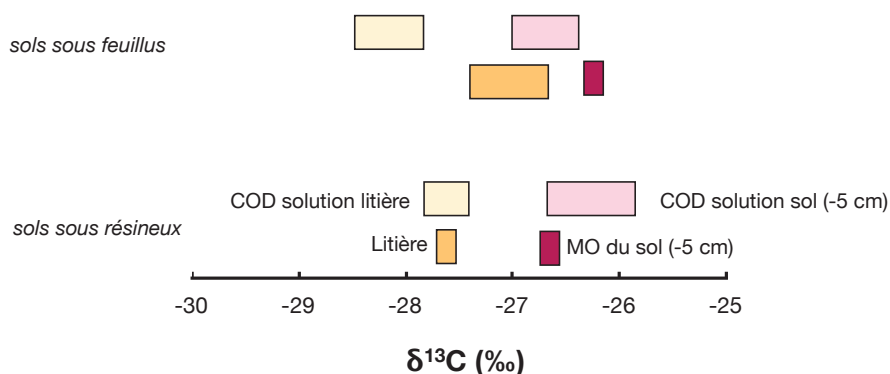


FIGURE 1.15 – Variation de la relation entre la composition isotopique de deux compartiments de MO (litière et MO du sol) et leur COD extrait (modifié d'après Amiotte-Suchet et al., 2007).

Toutefois, malgré les différences possibles entre les valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{MOS}}$ et $\delta^{13}\text{C}_{\text{COD}}$, il existe des variabilités verticales de ce dernier au niveau du sol faisant du ^{13}C un traceur de la localisation verticale des sources du COD. La différenciation entre horizons organiques et horizons profonds offre notamment la possibilité de faire le lien entre la remontée de la nappe dans les sols ripariens et les changements dans la source de COD mobilisée, ou encore la possibilité de pouvoir distinguer les écoulements de ruissellement de surface et ceux de subsurface à condition que le gradient soit suffisamment marqué.

1.4.4 Variabilité latérale des MOS le long des versants

En plus de la variabilité verticale de la composition isotopique de la MOS, un gradient $\delta^{13}\text{C}_{\text{MOS}}$ amont-aval peut aussi être attendu le long des versants en raison d'un passage de conditions anaérobiques dans la zone de bas-fond à des conditions aérobiques dans le domaine de versant. En effet, le caractère bien drainé des sols de versant assure une teneur en oxygène dans les sols suffisante pour permettre la décomposition de la MOS, qui, en conséquence, tend à s'enrichir en ^{13}C . À l'inverse, la saturation en eau, permanente ou prolongée, des sols des domaines de bas-fond entraîne la raréfaction de l'oxygène, qui limite ainsi la décomposition de la MOS et limite ainsi son enrichissement en ^{13}C . On peut donc s'attendre à ce que les valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{MOS}}$ soient plus faibles dans les sols des domaines de bas-fond par rapport aux valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{MOS}}$ des sols des domaines de versant. Par ailleurs, et pour les mêmes raisons de non limitation/limitation de l'oxygène dans le sol, le gradient vertical de $\delta^{13}\text{C}_{\text{MOS}}$ sera lui aussi limité dans les sols de bas-fond alors qu'il aura tendance à être prononcé dans les sols bien drainés. (e.g. von Fischer and Tieszen, 1995).

En conséquence, on peut s'attendre à une forte variabilité de la composition isotopique de la MOS le long du versant avec (i) des valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{MOS}}$ des sols de bas-fond inférieures à celles des sols de versants et (ii) des gradients verticaux plus marqués en haut de versant qu'en bas de versant (Fig. 1.16 - Schaub and Alewell, 2009 ; voir aussi Alewell et al., 2011).

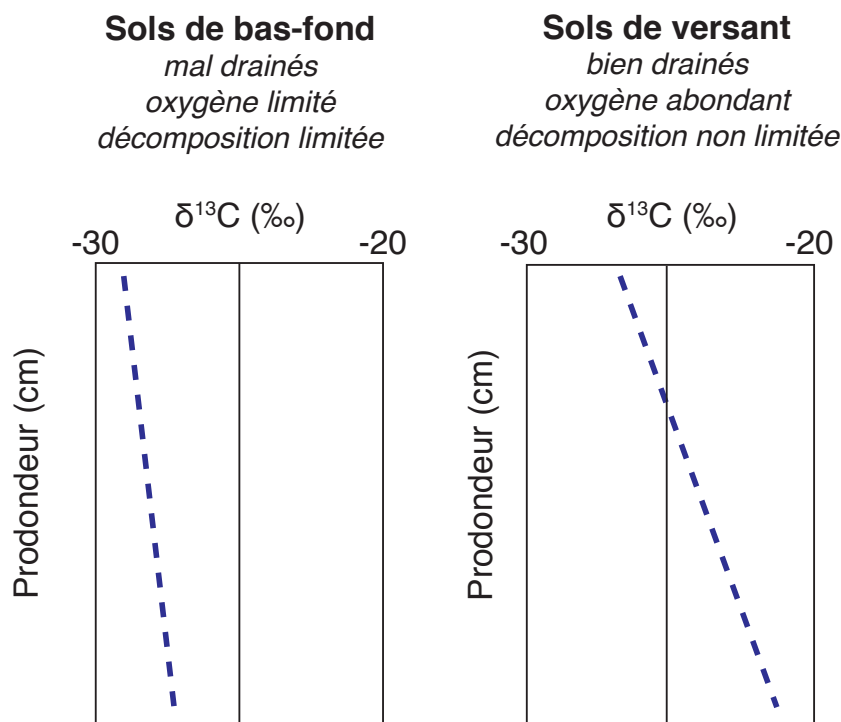


FIGURE 1.16 – Profils théoriques des valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{MOS}}$ attendus entre les sols de bas-fond et les sols de versants dans un contexte de sols non soumis à un changement de végétation C3/C4 (modifié de Alewell et al., 2011).

Les résultats publiés par Schaub and Alewell (2009) semblent confirmer l'existence d'un gradient isotopique latéral des valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{MOS}}$ entre les sols de zone humide et les sols de versant (Fig 1.17). Les auteurs reportent en effet une diminution progressive des valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{MOS}}$ le long de transects réalisés sur les versants d'un bassin versant alpin en Suisse. Les versants sont caractérisés par les valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{MOS}}$ les plus élevées (point A, $-26,6 \pm 0,6\text{‰}$ à 0-12 cm), les valeurs les plus basses étant observées dans les profils effectués dans la partie de la zone humide non affectée par les processus d'érosion (point C, $-28,3 \pm 0,6\text{‰}$ à 0-12 cm).

Ces premiers résultats, acquis en contexte montagneux, demandent cependant à être confirmés dans un contexte de bassin versant à topographie peu marquée et soumis à une activité agricole intensive susceptible d'amplifier les processus d'érosion des sols. Toutefois, si un tel gradient existe et si la différence de signature isotopique est transmise à la MOD, la

1.5. Conclusion et objectifs de la thèse

composition isotopique du C constituerait alors un moyen de distinguer un COD provenant des versants d'un COD provenant des zones ripariennes, et donc peut-être la possibilité de trancher entre les deux modèles de transfert précédemment exposés.

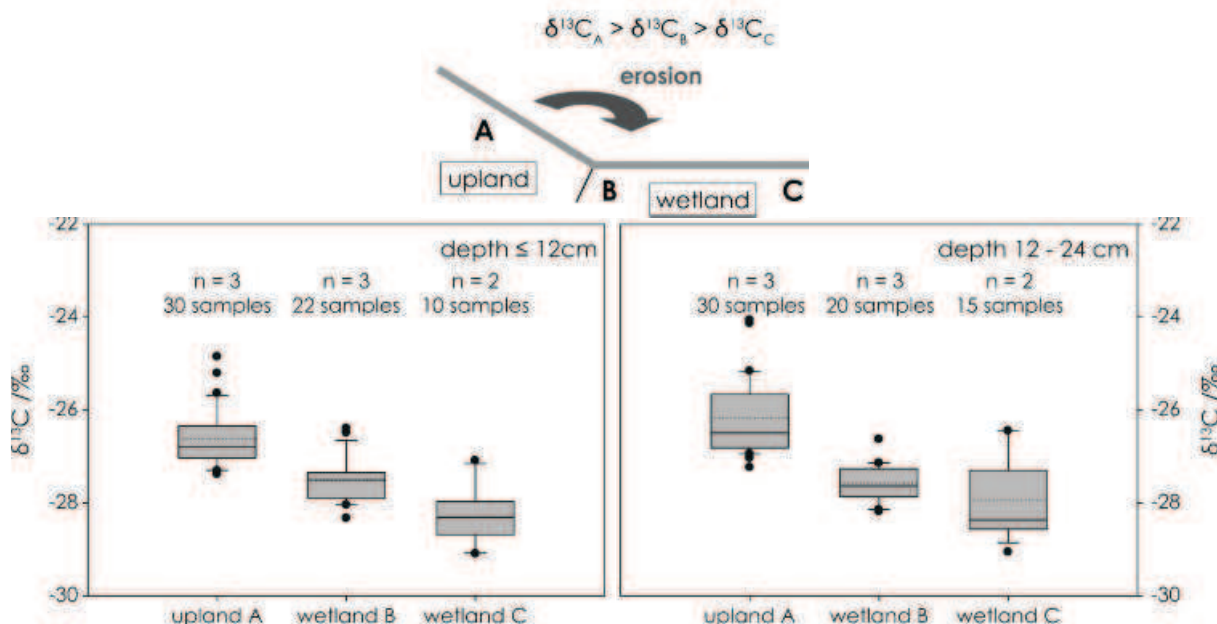


FIGURE 1.17 – Valeurs de $\delta^{13}C_{MOS}$ à deux profondeurs différentes sur des profils de sol réalisés le long de plusieurs transects amont-aval (issu de Schaub and Alewell, 2007)

1.4.5 Synthèse

Les isotopes stables du carbone présentent une forte potentialité de traçage des sources de COD, de part leur capacité à distinguer (i) les différents réservoirs potentiels du compartiment COD de la solution du sol, (ii) les horizons organiques supérieurs des horizons minéraux profonds, et enfin (iii) le COD provenant des zones de versant de celui provenant des zones de bas-fond. Ils constituent ainsi un moyen de valider ou d'invalidier certains des modèles et hypothèses actuellement débattus dans la littérature.

1.5 Conclusion et objectifs de la thèse

La gestion des ressources en eau est une des questions centrales pour le développement et la stabilité des sociétés humaines. Le COD joue un rôle particulièrement important dans le fonctionnement des écosystèmes aquatiques, ainsi que sur le climat. Apporter des contraintes sur les mécanismes de production et d'exportation du COD des sols vers les

cours d'eau et sur les facteurs contrôlant ces derniers est un enjeu majeur dans la construction de modèles dédiés à la prédiction de l'impact de changements de type climatique ou d'occupation du sol sur les concentrations et les flux de COD.

L'examen de la littérature montre que plusieurs verrous subsistent, notamment en ce qui concerne la localisation spatiale des sources et leur dynamique de transfert. Deux modèles conceptuels ont été proposés, différant notamment sur le rôle qu'ils accordent aux sols de versant sur l'exportation du COD par les rivières. Identifier de façon précise les sources spatiales contributives à l'exportation du COD par les cours d'eau à l'échelle du bassin versant élémentaire constitue le premier objectif de la thèse. En lien avec cet objectif, nous chercherons à déterminer les voies de transfert de ces réservoirs vers les cours d'eau, et à quantifier leur contribution respective au flux de COD transitant à l'exutoire du bassin versant.

Le second objectif de la thèse porte, quant à lui, sur l'identification de l'origine et des mécanismes de production du réservoir de COD mobilisé. Là encore, il s'agit d'apporter des éclairages aux hypothèses de la littérature. Les principales incluent : (i) un effet de dessiccation du sol l'été rendant accessibles à la dissolution des molécules organiques qui ne l'étaient pas antérieurement, (ii) la dégradation d'une partie de la litière de l'année et (iii) la solubilisation de débris de bactéries aérobies stimulées dans leur développement par la sécheresse du sol et les températures élevées de l'été.

Les eaux souterraines semblent jouer un rôle prépondérant dans l'exportation du COD à l'échelle des bassins versants, de part leur capacité à contrôler à la fois les mécanismes de production de COD dans les sols (e.g. épisodes de sécheresse *versus* saturation des sols), mais aussi la connexion hydrologique entre les différents réservoirs et le cours d'eau, condition nécessaire au transfert de ces réservoirs de COD vers les eaux de surface. Cette thèse a ainsi pour troisième objectif d'apporter des éléments clés dans la compréhension des interactions entre la dynamique de production du COD par le sol et l'exportation du COD par les rivières en intégrant de façon explicite le rôle joué par l'hydrologie, tant sur les mécanismes de production et la localisation des sources que sur les flux de processus de ce transfert.

Le travail effectué dans cette étude présente deux aspects novateurs. Le premier réside dans l'utilisation des isotopes stables du carbone pour tracer les sources du COD des cours d'eau à l'échelle du bassin versant élémentaire. Si le $\delta^{13}\text{C}_{\text{COD}}$ est couramment utilisé pour différencier les sources allochtone et autochtone du COD dans les cours d'eau (voir

Raymond and Bauer, 2001), la capacité de cet outil pour tracer l'origine du COD à l'échelle du bassin versant n'a été que partiellement étudiée. Pourtant, les variations naturelles de $\delta^{13}\text{C}$ des différents réservoirs sources de COD ainsi que les variations spatiales à la fois en verticale et en latérale du $\delta^{13}\text{C}$ la MOS le long des versants font des isotopes du carbone un outil de traçage à fort potentiel pour tracer l'origine du COD des cours d'eau à l'échelle des bassins versants élémentaires. Ce potentiel a notamment été mis en avant par deux études récentes portant sur le lien existant entre la variation temporelle de la composition isotopique du COD des cours d'eau et les variations verticales de $\delta^{13}\text{C}_{\text{COD}}$ dans les eaux du sol de bassins versants forestiers et de prairie (Amiotte-Suchet et al., 2007 ; Sanderman et al., 2009). Cependant, il manque une étude fine prenant en considération l'ensemble des perspectives de traçage offerte par le $\delta^{13}\text{C}_{\text{COD}}$ (différenciation des réservoirs sources et distinctions des sols de bas-fond et de versant) ainsi que des éventuels limitations pouvant exister et limiter ainsi l'efficacité de l'outil isotopique. Ces limitations peuvent être de deux types : (i) il peut y avoir chevauchement des signatures isotopiques entre des sources de COD spatialement distinctes (par exemple entre un COD provenant des horizons profonds des sols de bas-fond et un COD issu des horizons superficiels des sols de versant, tous deux potentiellement enrichis en ^{13}C par rapport au COD provenant des horizons superficiels des sols de bas-fond) et (ii) des changements de réservoirs sources de COD au sein des sols peuvent conduire à des variations de la composition isotopique de ce réservoir (par exemple un relais entre un COD d'origine microbienne enrichi en ^{13}C et un COD d'origine humique appauvri en ^{13}C). Déterminer la capacité du $\delta^{13}\text{C}$ à apporter des réponses vis-à-vis des objectifs énoncés constitue le quatrième objectif de la thèse.

Afin d'atteindre les objectifs définis, nous avons privilégié une approche de terrain à une approche expérimentale, impliquant notamment un suivi parallèle haute fréquence des eaux du sol et des eaux du cours d'eau sur la totalité d'un cycle hydrologique. Ce suivi, complété entre autre par l'analyse de la dynamique des eaux de nappe, constitue le second aspect novateur de la thèse dans le sens où peu d'études ont entrepris d'établir directement le lien existant entre les processus de production du COD par sols et son exportation vers les cours d'eau. Le bassin versant élémentaire de Kervidy-Naizin (Morbihan) a été choisi comme site expérimental d'étude. Ce dernier, intégré à l'Observatoire national de Recherche en Environnement (ORE) AgrHyS (www.inra.fr/ore_agrhys), est un bassin versant de faible superficie (5 km²) développé sur socle et caractérisé par la présence d'une nappe superficielle à fort battement vertical. Il est le lieu d'une activité agricole intensive,

conduisant notamment à une pollution très importante en nitrates de son cours d'eau. De part son statut de bassin versant appartenant au réseau national des ORE, il bénéficie d'un réseau d'équipements très complet permettant de prélever l'eau du sol à différentes profondeurs ainsi que les eaux souterraines, permettant ainsi d'appréhender la production de COD par le sol et sa variabilité spatiale. Par ailleurs, le site a été le sujet de nombreuses études hydrologiques, hydrochimiques et pédologiques sur les deux dernières décennies (e.g. Mérot et al., 1995; Durand and Torres, 1996; Curmi et al., 1998; Molénat et al., 1999, 2002, 2008; Dia et al., 2000; Olivie-Lauquet et al., 2001; Morel, 2008), ce qui fait que nous bénéficions d'une bonne connaissance de la dynamique du transfert de l'eau aussi bien à l'échelle saisonnière qu'à l'échelle de la crue journalière. L'ensemble de ces outils et degré de connaissances permettent une approche spatio-temporelle nécessaire dans le but d'identifier les réservoirs et les mécanismes responsables des variations saisonnière et journalière des teneurs en COD observées à l'exutoire de Kervidy-Naizin. Par ailleurs, ils fournissent un cadre idéal pour éclaircir le rôle joué par les eaux souterraines dans l'exportation du COD, ainsi que pour tester la capacité des isotopes du carbone à localiser les sources du COD au sein du bassin versant et à tracer les dynamiques de production et de transfert du COD du sol vers la rivière.

La suite du manuscrit est organisée en quatre chapitres. Dans le chapitre 2, nous présentons les résultats obtenus à l'échelle d'un événement de crue isolé, échantillonné en mars 2009, résultats qui ont servi d'élément fondateur à l'utilisation des rapports isotopiques du carbone comme traceurs de l'origine et de la dynamique du transfert du COD dans le bassin étudié. Dans le chapitre 3, nous examinons l'impact de la saisonnalité des états hydriques du sol sur les mécanismes de production, la composition et les sources du COD, et nous quantifions la part des différentes sources et mécanismes dans le flux total exporté à l'exutoire du bassin lors d'une année hydrologique. Dans le chapitre 4, nous examinons l'impact des variations saisonnières mises en évidence dans le chapitre précédent au niveau du sol sur la dynamique chimique du COD pendant les crues et sur la capacité du $\delta^{13}\text{C}_{\text{COD}}$ à véritablement servir d'outil de localisation qualitatif et quantitatif des sources de COD dans les paysages. Enfin, les conclusions et les perspectives découlant de ce travail sont présentées dans le chapitre 5.

Chapitre 2

Carbon isotopes as tracers of dissolved organic carbon sources and water pathways in headwater catchments

Ce chapitre est extrait de Journal of Hydrology, Lambert T., Pierson-Wickmann A-C., Gruau G., Thibault J-N., and Jaffrezic A. (2011), Carbon isotopes as tracers of dissolved organic carbon sources and water pathways in headwater catchments, 402, 228-238.

Résumé Les isotopes du carbone ($\delta^{13}\text{C}$) ont fait l'objet d'une étude afin de tester leur potentiel pour (i) tracer les variations spatiales dans les sources de carbone organique dissous (COD) dans les sols et la variabilité temporelle de la concentration et de la composition du COD dans les cours d'eau, et (ii) élucider les changements des voies de transfert lors des événements de crue dans les bassins versants élémentaires. Dans ce but, nous avons analysé les valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{COD}}$ dans les eaux du sol de zone humide (0-50 cm), dans les eaux profondes (jusqu'à 6m) et durant une crue échantillonnée à haute fréquence ($\leq$ à une base horaire) dans un petit bassin versant de plaine à l'ouest de la France (bassin versant de Kervidy-Naizin). Les résultats montrent une augmentation des concentrations en COD (de 4 à 14 mg L⁻¹) accompagnée par une diminution des valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{COD}}$ (de -27 à -29 ‰) avec l'augmentation du débit, suggérant un changement de sources de COD mobilisée entre les écoulements de base et les événements de crue. Cette interprétation est cohérente avec les valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ mesurées dans le sol, qui montrent un gradient vertical de 6 ‰ avec la profondeur, les valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ des horizons superficiels du sol (0-10 cm) du domaine de zone humide étant proches de celles mesurées lors de la phase de montée du débit. De façon générale, les résultats présentés dans cette étude sont en accord avec le modèle selon lequel la montée de la nappe et l'écoulement de zone humide provoqué par la pluie conduisent au lessivage du COD contenu dans les horizons supérieurs des sols du domaine de fond de vallée. Par conséquence, ces derniers constituent la source principale de COD lors des événements de crue (ca. 70% du flux total de COD). La composition isotopique du COD des eaux de rivière reflète les effets combinés de la variation verticale de la composition de la matière organique des sols et des changements de voies de transfert hydrologique au cours du temps. Cette étude démontre la capacité des isotopes stable du carbone à servir non seulement d'outil pour la localisation des sources de COD des cours d'eau dans les paysages mais aussi pour la reconstitution des voies de transfert hydrologiques dans les bassins versants élémentaires.

Abstract Stable carbon isotopes ($\delta^{13}\text{C}$) are assessed in further detail for their potential to (i) trace the relationship between spatial variations in the source of dissolved organic carbon (DOC) in soils and temporal variability of both DOC concentration and composition in streams, and (ii) elucidate water pathway changes during storm events in headwater catchments. For this purpose, we investigated $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values in a wetland soil (0-50 cm), in deep groundwater (until 6m) and during a storm flow event with high-resolution monitoring ($\leq$ hourly basis) in a small, lowland catchment in western France (Kervidy-Naizin catchment). The results show a combined increase of stream DOC concentration (from 4 to 14 mg L⁻¹) and decrease of stream $\delta^{13}\text{C}_{\text{COD}}$ (from -27 to -29 ‰) with increasing discharge, suggesting a change in DOC sources between base flow and storm flow periods. Such an interpretation is consistent with the $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values in soils that show a 6 ‰ vertical variation, with $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values of the uppermost soil horizons (0-10 cm) of the wetland domains being close to those measured in the stream channel during the ascending limb of the hydrograph. Overall, the results presented in this study are consistent with a model in which the water-table rise and wetland runoff caused by rainfall lead to a flushing of the DOC stored in the uppermost soil horizons of the wetland domains near the channel network. Subsequently, these wetland soils become the dominant DOC source during storm events (ca. 70% of the total DOC flux). In this way, the stream DOC isotopic composition reflects the combined effects of the vertical variation of soil organic matter composition as well as the changes in water routing through time. This study demonstrates the ability of the stable isotopes of carbon to serve not only as a tool for the location of stream DOC sources in landscapes but also the reconstruction of water pathways in headwater catchments.

2.1 Introduction

Allochthonous input of organic carbon is now widely accepted as the dominant process controlling dissolved organic matter (DOM) concentrations in headwater stream ecosystems (Aitkenhead et al., 1999; Brooks et al., 1999). Several studies have reported that in-stream DOC concentrations generally increase with increasing discharge (Boyer et al., 1996; Royer and David, 2005; Dalzell et al., 2007; Morel et al., 2009; Sanderman et al., 2009). Conceptually, this can be explained by the rise in water-table that accompanies rainfall or snowmelting, as well as by the increased flow through the DOM-rich upper soil horizons caused by this rise; in this way, DOM-enriched soil waters are flushed towards the stream channel (see Boyer et al., 1996, 1997). This so-called flushing mechanism has been documented in a large number of headwater catchments, including forested, alpine and lowland agricultural catchments (see Boyer et al., 1996, 1997; Royer and David, 2005; Morel et al., 2009).

Thus, it appears there may be a close link between the spatial (essentially, vertical) variability of DOM in soils and the temporal variability of DOM in streams. Unraveling this link is particularly important since the DOM in topsoil horizons may be different in composition and reactivity compared to the DOM from deeper soil horizons (Amundson, 2001; Sanderman et al., 2009), which could cause marked changes in the composition and reactivity of stream DOM between storm flow and base flow periods. This could be particularly significant in agricultural catchments, where the DOM may act as a carrier of pollutants (e.g. pesticides) (Driscoll et al., 1988b; Campbell et al., 1992).

Many of the chemical characteristics of DOM show relatively predictable variations in soil profiles, with the result that these characteristics represent potentially useful tracers of temporal changes of DOM sources in streams. The DOM can be characterized by its molecular weight, C/N ratio, specific UV adsorption, the distribution of functional groups and $\delta^{13}\text{C}$ value (Maurice et al., 2002; Sanderman et al., 2008, 2009). Among these different potential tracers, the $\delta^{13}\text{C}$ value appears particularly promising for two reasons : i) soil organic matter (SOM), whatever the vegetation cover, generally shows a systematic and predictable vertical variation of the $\delta^{13}\text{C}$ value, which, in most cases, greatly exceeds analytical uncertainty (Wynn et al., 2006; Wynn, 2007, and references therein); ii) the few existing studies on the variation of the DOM isotopic signature with depth in soils have shown that the systematic and predictable vertical variation in the isotopic composition of SOM is also observed for the soil DOM (Ziegler and Brisco, 2004; Amiotte-Suchet et al.,

2007; Sanderman et al., 2009).

In this study, we focus on testing whether carbon isotopes can be used to assess and quantify temporal changes in DOM sources in headwater catchments. For this purpose, we measured (on an hourly basis) the $\delta^{13}\text{C}$ values of stream DOM during a storm event that affecting a small (500 ha) agricultural catchment (the so-called Kervidy-Naizin catchment) located in Brittany, western France, and then compared the observed variations in the stream with the vertical variability of soil DOM $\delta^{13}\text{C}$ values. We also investigated the vertical variability of SOM $\delta^{13}\text{C}$ values. Combined with previous published results on this catchment, we used the present detailed isotopic data set to demonstrate a close correlation between vertical variations in SOM and soil DOM isotopic composition, changes in water pathways and temporal variations in $\delta^{13}\text{C}$ of stream DOM.

2.2 Materials and methods

2.2.1 Site description

The Kervidy-Naizin headwater catchment (500 ha) is located about 100 km southwest of Rennes in Central Brittany, western France (Fig. 2.1). This site was selected for three reasons : 1) it belongs to a long-term monitoring programme of water dynamics and water quality as part of the French network of Environmental Research Observatories (ORE), jointly set up and managed by Cemagref, INRA and CNRS (Durand and Torres, 1996; Pauwels et al., 1998; Molénat et al., 1999, 2002, 2008; Dia et al., 2000) ; ii) early studies of nitrate transfer on this site has led to a relatively good knowledge of water pathways during base flow and storm flow periods (Mérot et al., 1995; Durand and Torres, 1996) ; iii) a recent study of DOC dynamics in this catchment shows that between 60 and 85% of the DOC entering the stream during storm events originates from the upper layers (between 0 and 20 cm) of the riparian wetland soils (Morel et al., 2009) ; this latter study provides a comprehensive framework for testing the isotopic tracer presented and discussed in this paper.

The bedrock of the Kervidy-Naizin catchment is made up of fissured and fractured upper Brioverian schists. The catchment elevation ranges between 93 and 135 m above sea level and the steepest slopes do not exceed 10%. The climate is humid temperate : the mean annual rainfall recorded over the last 22 years is 713 mm, while the mean annual temperature and mean annual runoff recorded over the same period are 11°C and 305

2.2. Materials and methods

mm, respectively (Morel et al. 2009). Rainfall events rarely exceed 20 mm per day, and 80% of precipitations have intensity less than 4 mm per hour. Most of the storm events occur between November and March. Due to the small volume of water stored in the schist bedrock, the stream usually dries up from the end of August to the beginning of November. Ninety percent of the catchment area is dedicated to intensive agriculture, being composed mainly of pastures, maize and cereals for dairy production and pig breeding. Note that the intensive agriculture carried out on the Kervidy-Naizin catchment has led to heavy nitrate pollution with a mean nitrate concentration in the stream of around $70 \text{ mg L}^{-1} \text{ NO}_3^-$ (Molénat et al., 2008).

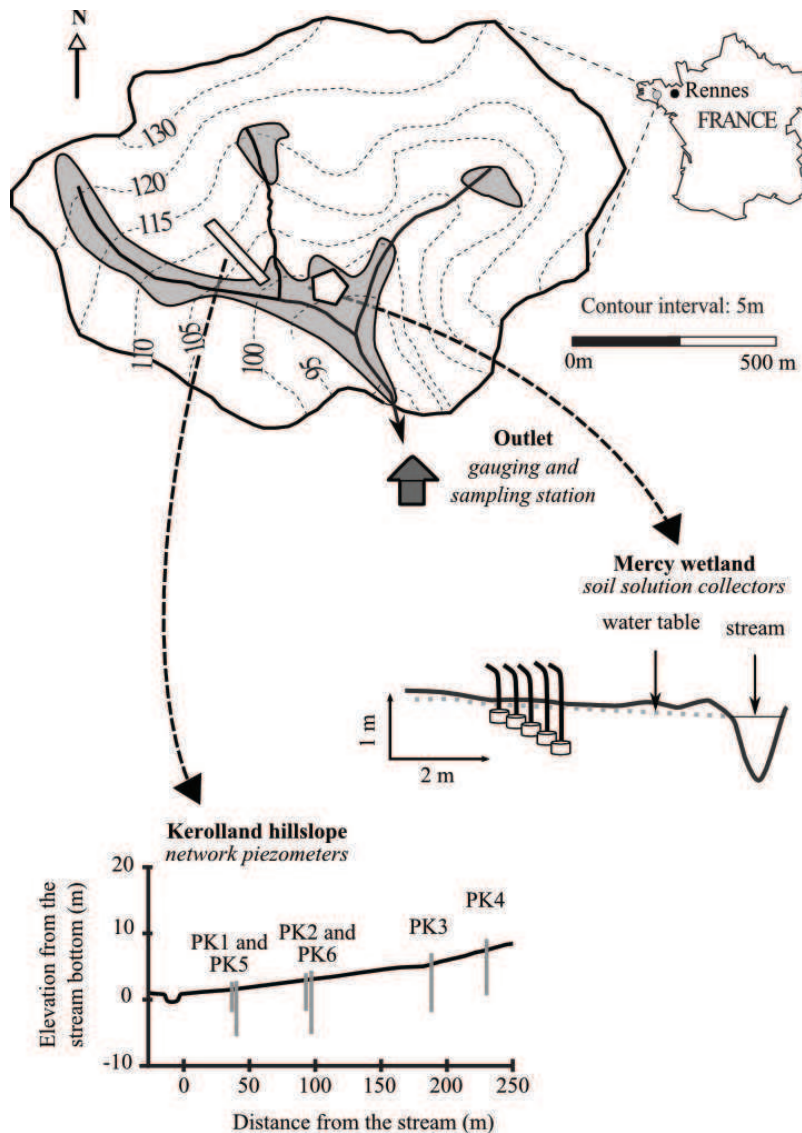


FIGURE 2.1 – Location map of the Kervidy-Naizin catchment (Brittany, France) showing the different sampling sites. Grey areas located along the stream channel network indicate the maximum extent of wetland zones.

Soils in the catchment have developed into a loamy material derived from bedrock weathering and aeolian Quaternary deposits. All the soils are classified as Luvisols. Nevertheless, the poor drainage in the bottomland domain leads to seasonal waterlogging with the development of hydromorphic soils. The hydrology of the catchment can be summarized by the contrast of two domains depending on water-table fluctuations : i) a hillslope domain, where the water table always remains a few metres below the soil surface and is associated with essentially vertical water pathways, and ii) a wetland domain where the water table usually reaches the soil surface during the wet season, namely, winter and spring (Molenat et al. 2008). The extent of this wetland domain is highly variable, ranging from 5 to 20% of the total surface area of the catchment depending on hydroclimatic conditions (Gascuel-Oudou et al., 1998).

Soil organic carbon (SOC) contents show two well marked gradients (Morel et al. 2009) : i) a rapid and strong decrease with depth : e.g. from 4.4% at 0-10 cm depth to 0.1% at 80-100 cm depth in wetland areas close to the stream network, and ii) a progressive decline with increasing distance to the stream network : e.g. from 4.4% at 0-10 cm close to the stream down to 0.9% at 0-10 cm, 400 m away from the stream.

Previous studies focusing on water pathways and solute sources in the Kervidy-Naizin catchment showed that the uppermost soils of the wetland areas (between 0 and 30 cm depth) are the main sources of DOC and waters during storm events, accounting for 60-85% and 35% of the DOC and water fluxes, respectively (Mérot et al., 1995; Durand and Torres, 1996; Gascuel-Oudou et al., 1998; Molénat, 1999; Morel et al., 2009). More specifically, four water reservoirs have been identified as contributing to the stream flow in this catchment : i) rainfall; ii) deep (>3 m) groundwater; iii) wetland soil water (including wetland runoff); and iv) shallow (between 1 and 3 m deep), hillslope groundwater (Mérot et al. 1995; Durand and Juan Torres 1996; Morel et al., 2009). Of these four end-members, only the last two contribute significantly to the stream DOC, while the contribution of the deep groundwater and rainfall end-members always remains very low (<3%; see Morel et al., 2009).

2.2.2 Hydrometric monitoring

Since 1993, the outlet of the Kervidy-Naizin catchment has been equipped with an automatic gauge station providing stream discharge measurements every minute, while a weather station located 300 m away from the outlet provides a record of the rainfall at

hourly intervals. A network of six piezometers installed along a direction parallel to the expected groundwater flow (so-called Kerolland transect ; see Fig. 2.1) is used to monitor water-table fluctuations and follow up variations of groundwater chemistry in space and time. Water levels in these piezometers are measured and recorded automatically every 15 min and read manually every month. These piezometers allow groundwater collection at depths ranging from 1.5 m (pK1 and pK2) to 6 m (pK6).

2.2.3 Water sampling

On the 3rd March 2009, a storm event was sampled using an automatic sampler (Sigma 900 max) located at the outlet of the catchment 2 m upstream of the gauging station. Sampling frequency during the storm event varied from one sample every 30 minutes to one sample every hour, depending on hydrograph variations. Both the event and post-event waters could be sampled with this device, but not the pre-event water. Indeed, the first sample collected was already after the onset of the flood period, since the automatic sampling device required an increase in the water flow to start.

Groundwater samples were collected on the 17th February 2009 using the Kerolland piezometer network. Samples of wetland soil waters were also collected on the same day, using a series of 6 soil solution collectors emplaced in the Mercy wetland at depths of 5-10, 15-20, 20-25 and 35-40 cm (Fig. 2.1). These soil waters correspond to the water circulating in the soil macropores.

About 30 ml of each water sample were directly filtered in the field through 0.22 μm filters (cellulose acetate filters first rinsed with DI-H₂O and then with a few mL of the sampled water) and used for determining the concentrations of DOC and the major anions (Cl^- , NO_3^- and SO_4^{2-}). Larger sample aliquots were used for determination of carbon isotope ratios. For this purpose, samples of about 1L of raw water were collected, stored in pre-cleaned, acid-washed polyethylene bottles, kept at 4°C, and then transported in the dark to the laboratory for filtration (see below).

2.2.4 Soil sampling and preparation

On the 17th February 2009, soil samples were collected at locations close to the Mercy soil solution collector network (wetland domain soils) as well as the Kerolland piezometer network (hillslope domain soils ; see Fig. 2.1), respectively. Three sample subsets were collected at each location, according to sampling depth (Table 2.1). After manual removal

2.2. Materials and methods

of roots and gravels, all samples were dried at 60°C for 24h, and then sieved at 2 mm. Samples of bulk litter and leaves were collected in the wetland, and maize was collected on the Kerolland hillslope. These samples were rinsed with DI-H₂O, dried at 60°C for 24h and then crushed.

Soils															
	Wetland domain						Cultivated bottom hillslope					Cultivated hillslope			
Distance to stream (m)	10						100		200			400			
Depth (cm)	Bulk litter	Leaf litter	0-15	15-45	45-60	0-20	0-20	20-40	0-20	20-40	40-60	0-15	15-40	40-80	
Corg (%)	38.9	42.8	5.3	0.7	0.4	5.6	2.0	0.1	1.3	0.4	0.1	1.1	0.9	0.3	
δ ¹³ C _{SOC} (‰)	-29.5	-30.2	-29.8	-29.4	-28.9	-28.9	-27.0	-24.5	-26.4	-26.7	-23.5	-26.5	-26.6	-25.6	
Waters															
	Wetland water								Shallow and deep groundwaters						
	Soil solution collectors								PF 3a	PK 1	PK 5	PK 2	PK 6	PK 3	PK 4
Distance to stream (m)	10								10	40	40	100	100	200	400
Depth (cm)	0	0-5	0-15	0-15	15-20	15-20	20-25	35-40	150	150	300	150	600	200	200
DOC (mg.L ⁻¹)	7.8	10.9	11.6	8.8	6.2	13.2	32.4	1.4	1.7	0.4	0.6	6.3	0.7	0.7	0.7
δ ¹³ C _{DOC} (‰)	-28.7	-28.8	-29.3	n.d.	-28.1	n.d.	-27.8	-27.1	-27.2	-25.5	-25.2	-26.2	-23.9	-24.5	n.d.

a PF 3 is a piezometer located in Mercy wetland near the soil solution collectors.

TABLEAU 2.1 – Soils data from wetland domains and cultivated hillslope, and waters data collected from soils solution collectors (wetland water) or piezometers (shallow and deep groundwaters). Individual measurements are presented.

2.2.5 Analytical procedures

Dissolved organic carbon concentrations were determined using a Shimadzu TOC 5050 total carbon analyzer. Accuracy on DOC measurements is $\pm 5\%$, based on repeated measurements of standard solutions (K-phthalate). Major anions were measured by ionic chromatography (Dionex, model X120) with an accuracy of $\pm 2.5\%$.

The carbon isotopic compositions of DOC ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$) and SOC ($\delta^{13}\text{C}_{\text{SOC}}$) were determined by isotope ratio mass spectrometry at the Stable Isotope Laboratory of the SENAH Joint Research Unit of the INRA in Saint-Gilles (France). For the water samples, the procedure was as follows. All 1-L raw water samples were first filtered to $< 0.7 \mu\text{m}$ using GF/F filters, then to $< 0.2 \mu\text{m}$ using cellulose acetate filters. All filters were cleaned twice before use : first with 200 mL DI-H₂O ; then with a few mL of the sample itself. Filtered water samples were then acidified by adding 1 mL of 1N HCl to remove all traces of inorganic carbon, and then finally frozen and freeze-dried. Soil, litter and maize samples were prepared as follows. About 10 g of sieved sample were acidified by adding a solution of 1N

HCl, with a soil :solution ratio of 1 :10. After agitation for 1 h, sample were rinsed with DI-H₂O, then dried at 60°C for 24h and finally crushed.

The $\delta^{13}\text{C}$ values of DOC, SOC, litter and maize were determined using an elemental analyzer (EA-CE 1500 NA, Carlo Erba) coupled with an isotope ratio mass spectrometer (IRMS) (VG Isoprime), using tin capsules for sample loading. The $\delta^{13}\text{C}$ values are expressed as the relative deviations between the measured $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratio (R_{sample}) and the $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratio of the international standard Vienna Pee Dee Belemnite (V-PDB) (R_{standard}), as follows : $\delta^{13}\text{C} (\text{‰}) = [(R_{\text{sample}}/R_{\text{standard}})-1] \times 1000$ (Craig, 1957). International standards were also measured : (i) USGS 24 ($\delta^{13}\text{C} = -16.5 \pm 0.1\text{‰}$, $n=22$) and (ii) ANU sucrose ($\delta^{13}\text{C} = -10.5 \pm 0.1\text{‰}$, $n=22$). The accuracy on $\delta^{13}\text{C}$ values measured on both water and soil samples is better than $\pm 0.2\text{‰}$, based on repeated measurements.

2.2.6 Relative contribution of wetland water and groundwater for total DOC flux

Based on $\delta^{13}\text{C}_{\text{COD}}$, we calculated the relative contribution of wetland water for total DOC flux as follows :

$$\%DOCFlux_{wetland} = \left(\frac{\delta^{13}\text{C}_t - \delta^{13}\text{C}_1}{\delta^{13}\text{C}_2 - \delta^{13}\text{C}_1} \right) \times 100$$

where $\delta^{13}\text{C}_t$ is the isotopic signature of DOC in stream water at the time t , $\delta^{13}\text{C}_1$ the isotopic signature of DOC in groundwater, and $\delta^{13}\text{C}_2$ the isotopic signature of DOC in wetland water. This calculation was performed assuming that i) the $\delta^{13}\text{C}_{\text{COD}}$ values of the saturated overland flow and wetland soil discharge components are identical and equal to the mean $\delta^{13}\text{C}_{\text{COD}}$ of the uppermost horizons (0-20 cm) of the Mercy wetland soils (-28.9‰ ; Table 1), and ii) the $\delta^{13}\text{C}_{\text{COD}}$ of the deep water flow component is also constant and equal to the value measured in the stream during the post-event base flow period (-27.1‰ ; Fig. 5).

2.3 Results

2.3.1 Hydrology

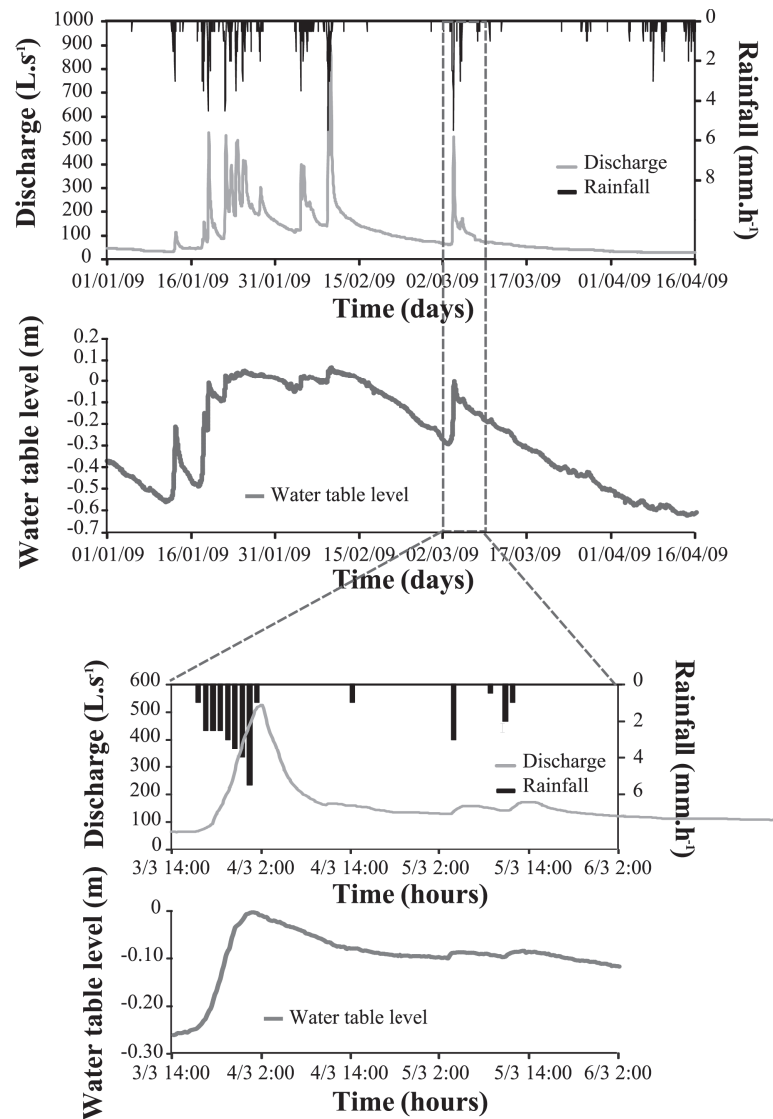


FIGURE 2.2 – Rainfall (bars), stream discharge (solid line) and water-table depth (dashed line) during the study period. The water-table depth data are for piezometer PK3, located in the wetland bottom area of the catchment.

The monitored storm event occurred on the 3rd March 2009. As previously observed (Mérot et al., 1995; Durand and Torres, 1996; Morel et al. 2009), the Kervidy-Naizin catchment reacts quickly to rainfall, with most storm water being discharged within 24 hrs following a rainfall event. In this respect, the storm event on 3rd March 2009 was entirely typical of the Kervidy-Naizin catchment, with the runoff water related to this event being discharged within less than 12 hours (Fig. 2.2). The total rainfall amount was 26 mm,

with a maximal rain intensity of 5.5 mm h^{-1} . The rain event and the flood lasted for 8 and 12 hours, respectively, with the discharge starting to decrease 1 hour after the rain has stopped. Both the water table and the stream responded almost instantaneously to the rainfall. The water table rose quickly, reaching the ground surface in a 100-m wide zone on either side of the stream (Fig. 2). The maximum peak discharge in the stream was 527 L s^{-1} , which is within the 50% upper percentile of the range of maximum peak discharges ($100\text{-}1000 \text{ L s}^{-1}$) observed at Kervidy-Naizin during storm events (e.g. Morel et al., 2009). It is also closely similar to the maximum peak discharges attained by some of the storm events used by Durand and Torres (1996) and Morel et al. (2009) for the chemical reconstruction of water pathways and relative water inflows during storms in the Kervidy-Naizin catchment. According to these authors (op. cit.), between 30 to 50% of the storm flow is derived from wetland domains, as against 20% from the uphill shallow groundwater, the remainder coming from deep groundwater and rainfall sources, in approximately equal proportions (10% each). After the rain ceased, the water table fell at a much slower rate than the decrease in stream flow (Fig. 2.2).

2.3.2 Soil organic matter and soil DOC

The SOC concentrations measured during this study confirm the horizontal and vertical gradients noted previously at this site (i.e. Morel et al., 2009), with values in the uppermost 0-10 cm soil horizons ranging from 5.3 wt.% (anhydrous basis) in the wetland domains close to the stream channel to 1.1% ca. 100 m uphill (Fig. 2.3a). Likewise, SOC is seen to decrease sharply with depth, with contents of $>1\%$ at 0-30 cm depth as against $<0.3\%$ below 60 cm depth (see Fig. 2.3a).

We also observe significant vertical and horizontal trends in the stable carbon isotope composition of SOC (Fig. 2.3b). Overall, SOC from the uppermost soil horizons (0-10 cm) has lighter carbon isotope compositions than from deeper in the profile (50-60 cm), the maximum shift (ca. 3.5‰ units) occurring in the case of the soil sampled close to piezometer pK3. Most importantly, we observe a positive shift of 3 to 5‰ units between $\delta^{13}\text{C}_{\text{SOC}}$ values in soils from the wetland ($\delta^{13}\text{C}_{\text{SOC}}$ between -29.8‰ at 7.5 cm depth to -28.9‰ at 57.5 cm) and soils from the Kerolland hillslope area ($\delta^{13}\text{C}_{\text{SOC}}$ between -27.0‰ and -23.5‰ ; see Fig. 2.3b).

The observed increase of $\delta^{13}\text{C}_{\text{SOC}}$ from the wetland Mercy area to the Kerolland hillslope domain may be partly due to differences in land use and vegetation cover. Indeed, the

2.3. Results

Mercy wetland domain is composed of a mixture of humid shrubland and humid grassland areas, whereas the Kerolland domain is a cultivated zone with alternating crops of maize and wheat. Sample of maize collected in this zone during the study yielded typical C4 plant $\delta^{13}\text{C}_{\text{SOC}}$ values of -15.0‰ , whereas leaf litter and bulk litter samples from the Mercy wetland domain, also collected during the course of this study, yield lighter $\delta^{13}\text{C}_{\text{SOC}}$, typical of C3 plants, with values between -30.2‰ and -29.5‰ , respectively.

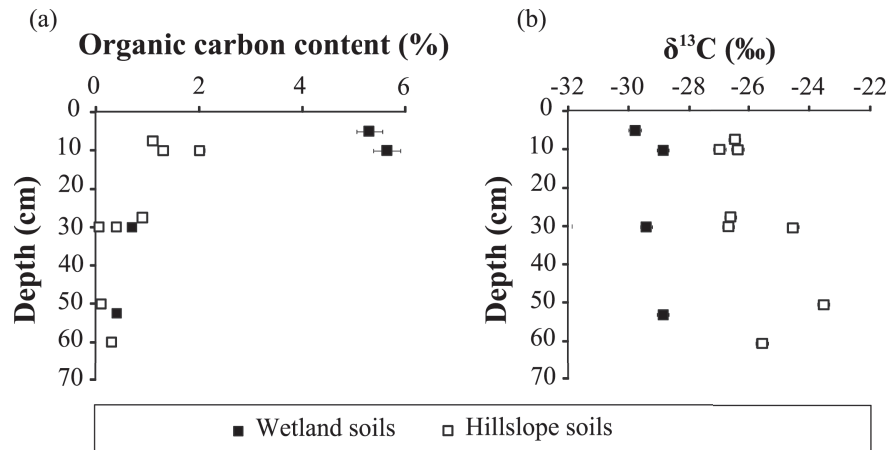


FIGURE 2.3 – Variation of (a) the organic carbon content and (b) the $\delta^{13}\text{C}_{\text{SOC}}$ values with soil depth for wetland and hillslope soils in the Kervidy-Naizin catchment. Error bars represent analytical accuracy.

Dissolved organic carbon concentrations also show vertical trends in the Kervidy-Naizin soils, as also observed in the $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values (Fig. 2.4). We particularly wish to highlight the variations observed in soils from the wetland areas, because these soils are directly connected to the stream during storm events. Concentrations of DOC in wetland are in the range 6.2 to 32.4 mg L^{-1} in the upper 0-30 cm horizons, falling to $<2 \text{ mg L}^{-1}$ below 35 cm depth. This vertical gradient of DOC in Kervidy-Naizin wetlands is not just limited to the sampling date (17th February 2009). In fact, a longer survey period (between January 2005 and June 2007) covering the same water collectors as those sampled in this study reveals that the observed gradient is a long-term feature of soils from these zones. However, the amplitude of variation depends on the time of year, with DOC concentrations in the upper 0-30 cm of the soils temporarily reaching values as high as 70 mg L^{-1} (data not shown).

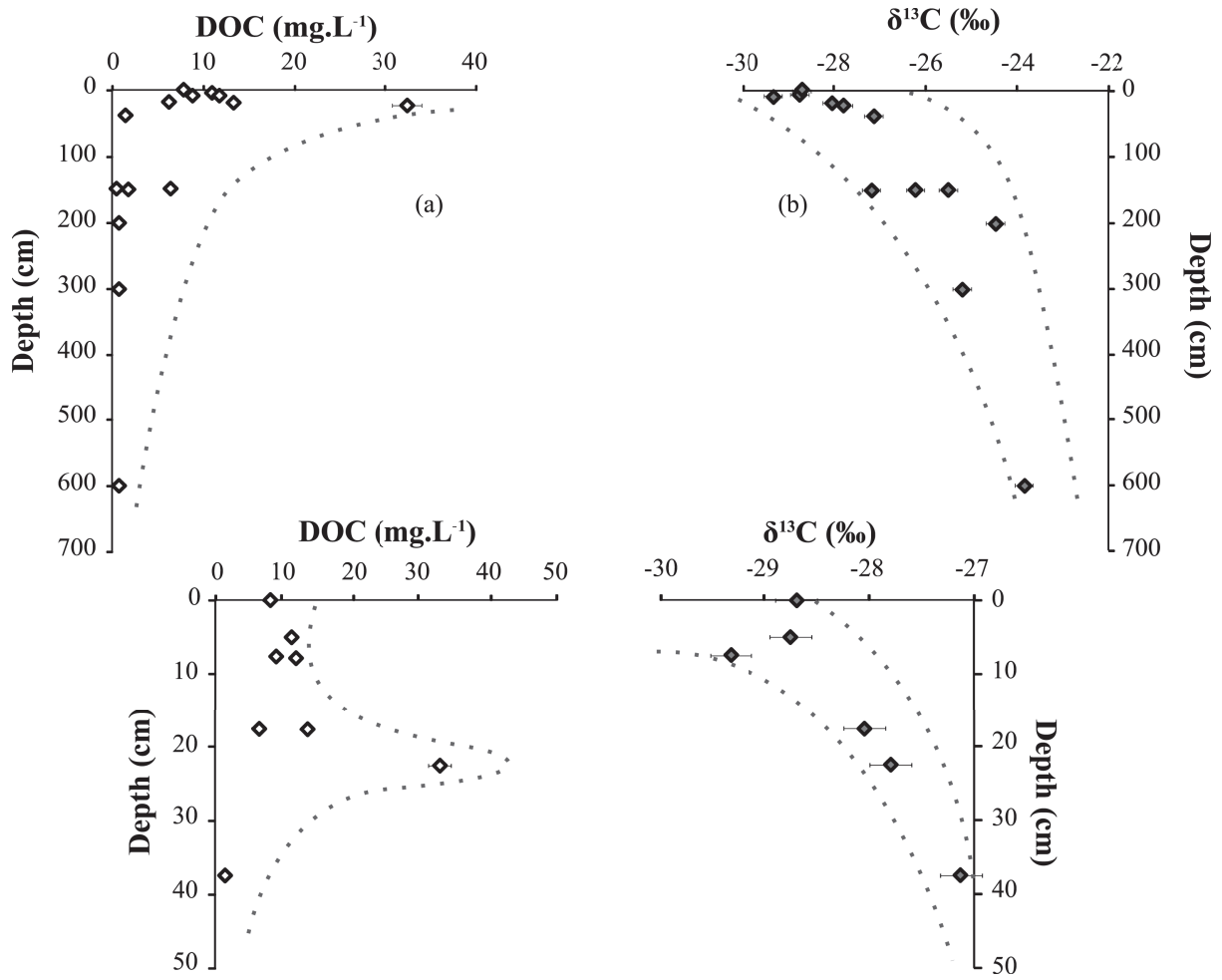


FIGURE 2.4 – Variations of (a) DOC concentrations and (b) $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values with soil depth for wetland and hillslope soils in the Kervidy-Naizin catchment. Waters from wetland soils correspond to soil solution, and waters from hillslope soils were collected in piezometers. Trends in the uppermost horizons of the wetland soils near the channel network are indicated in diagrams on the lower left (DOC) and lower right ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$). Errors bars represent analytical accuracy.

This marked decrease of DOC concentrations with depth in Kervidy-Naizin wetland soils is also accompanied by a systematic variation in $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values, which show an increase with depth from -29.3‰ at 5 cm to -27.7‰ at 30-40 cm (Fig. 2.4). This increase is more pronounced than that recorded for the $\delta^{13}\text{C}_{\text{SOC}}$ values (see Fig. 3). We also note a positive shift between $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ and $\delta^{13}\text{C}_{\text{SOC}}$, the latter being systematically more negative than the former at comparable depth (compare Figs. 2.3 and 2.4). Data from the Kerolland piezometers located in the hillslope domains confirm the vertical gradients of $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$. Indeed, waters from these deeper soil horizons (between 150 and 600 cm) yield even higher $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values, ranging from -26.3‰ at 150 cm to -23.9‰ at 600 cm (Fig. 4). DOC concentrations are also low to very low in these piezometers ($<0.7 \text{ mg L}^{-1}$), thus confirming the concomitant shift of DOC concentrations and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values with

depth (Fig. 2.4), except for piezometer pK2, where we observe an anomalously high DOC concentration of 6.3 mg L^{-1} .

2.3.3 Stream water chemistry

Large and consistent changes in DOC concentration and DOC isotopic composition in samples collected during the storm event of 3rd March 2009 are correlated with peak discharge variations (Fig. 2.5). DOC concentrations begin to increase from 4.5 mg L^{-1} to 13.9 mg L^{-1} at peak flow, and then fall to 6.4 mg L^{-1} at the end of the storm event (Fig. 2.5). Consistent variations are observed for $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values. Indeed, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values first decrease sharply from -28.2‰ to -29.2‰ during the rising limb of the hydrograph, then increase slightly to -28.9‰ just before the peak discharge, and finally increase steadily to ca. -27.0‰ , i.e. the $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ value of the post-storm stream water (see Fig. 2.5). This evolution leads to a strong anticlockwise hysteresis when the $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values are plotted along with the discharge data (Fig. 2.6a). Such an anticlockwise hysteresis is not observed when the DOC concentrations and discharge values are plotted against each other. Instead, the same progressive change in DOC/discharge ratio is observed both during the ascending and descending limbs of the hydrograph, with similar DOC concentrations at comparable discharge values (Fig. 2.6b).

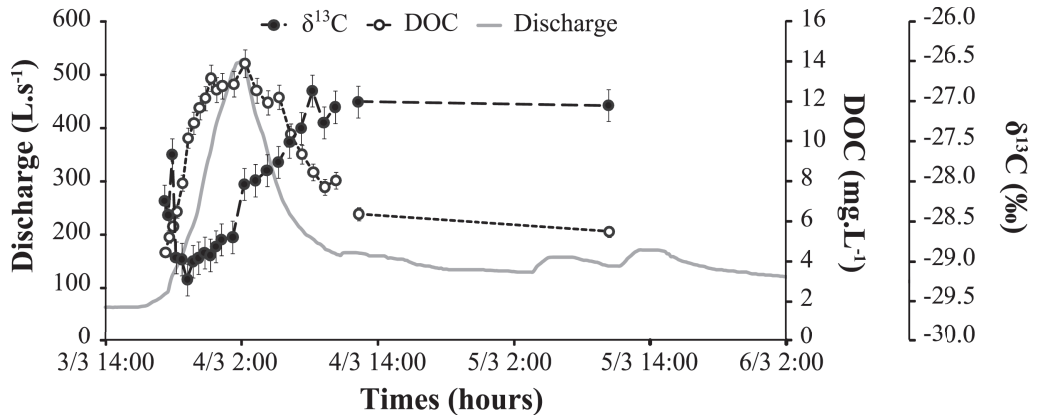


FIGURE 2.5 – Variations in stream DOC concentration and stream $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values during storm event on 3rd March 2009. Discharge is shown for comparison. Error bars represent analytical accuracy..

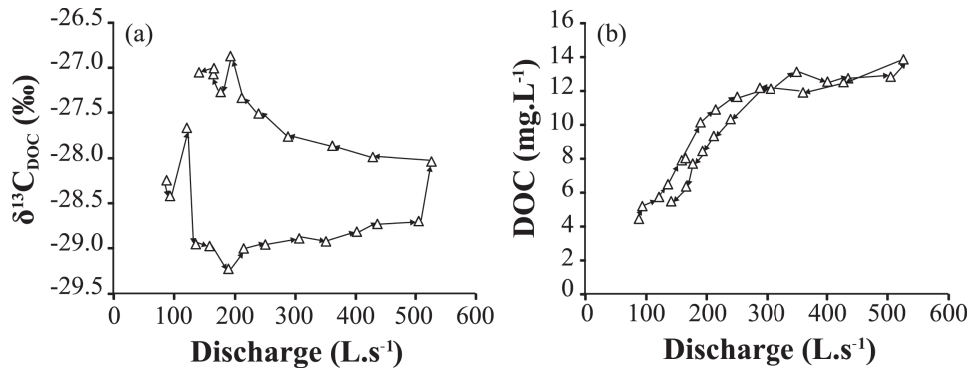


FIGURE 2.6 – Discharge versus $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values (a) and DOC concentrations (b) during the storm event on 3rd March 2009. Arrows indicate chronology.

2.4 Discussion

2.4.1 Spatial variation of soil DOC isotopic composition : a prerequisite for linking soil and stream DOC

As a precondition, there needs to be a spatial variation of $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values in soils at the catchment scale before we can use the carbon isotopic tool to link potential DOC sources in catchment soils and stream DOC. This precondition is satisfied in the present study since vertical and lateral variations of ca. 5 and 3‰, respectively, are observed in the Kervidy-Naizin catchment soils (see Figs 3 and 4). Above all, a large-amplitude variation of $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ is observed vertically in soils of the wetland zones close to the stream network (Fig. 2.4), which is ideal for detecting temporal changes in stream DOC sources. Similar trends have been observed or inferred in several other catchments, including a wide variety of soil compositions, land cover or hydroclimatic conditions (Poage and Feng, 2004; Sanderman et al., 2009). As shown previously, the carbon isotopic composition of SOC usually increases with soil depth by 1-4‰ relative to the initial organic material (Lichtfouse et al. 1995), which is thought to control, at least in part, the increase of soil $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values with depth (Sanderman et al., 2008; 2009). If a part of this increase (up to 1.5‰) can be related to the recent ^{13}C depletion of atmospheric CO_2 caused by the burning of fossil fuels and deforestation, which has led to a decrease of the $\delta^{13}\text{C}$ values of input litters (Von Fischer and Tieszen, 1995; Francey et al. 1999), the remaining part of the increase has been related to several processes occurring in the soil, whose relative importance is, however, still a matter of debate (see Ludwig et al., 2000; Kaiser et al.,

2001b; Cleveland et al., 2004; Böstrom et al., 2007).

Another specific feature of the Kervidy-Naizin catchment soils, observed in the wetland domain, is that $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values turn out to be higher than $\delta^{13}\text{C}_{\text{SOC}}$ values at comparable depth. This is different from the results recently reported by Sanderman et al. (2008, 2009) for three United States forested and grassland catchments, where $\delta^{13}\text{C}_{\text{SOC}} = \delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ or $\delta^{13}\text{C}_{\text{SOC}} > \delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ at comparable depth. Furthermore, contrary to the catchments studied by these authors (op. cit.), where the shift between $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ and $\delta^{13}\text{C}_{\text{SOC}}$ tends to decrease with depth, we observe an increased shift with depth in the present case (see Figs 3 and 4). So far, we have no explanation to account for these differences. We should point out that, in another recent paper, Amiotte-Suchet et al. (2007) reported both positive and negative shifts for soils from two small forested catchments located in eastern France. Thus, there appears to be no general rule regarding the apparent fractionation that exists between soil organic matter and organic solutes in soils. Nevertheless, we should stress that, whatever the cause of the observed differences, it does not call into question the ability of the isotopic tool to provide information about DOM source locations.

2.4.2 Stream DOC sources as revealed by carbon isotopes

The large variations in stream $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values that occurred along with changes in DOC concentrations and water discharge changed during the 3rd March 2009 storm event clearly indicate that DOM pools are being mobilized that are different than those typical of conditions at base flow. At the Kervidy-Naizin catchment site, previous studies have established that storm flow generation is successively dominated by i) overland flow above the saturated wetland soil horizons (this occurs generally throughout the duration of the rainfall); ii) subsurface flow through the uppermost (i.e. 20 cm) parts of wetland soils; iii) subsurface return flow from shallow (between 40 cm and 4 m depth) hillslope groundwater; and iv) finally, when base flow conditions are restored, subsurface return flow involves a mixture of shallow hillslope groundwater and deep (<6 m) groundwater (Durand and Torres, 1996; Morel et al., 2009). This succession of events explains quite well the observed shift in stream $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values (Fig. 2.7).

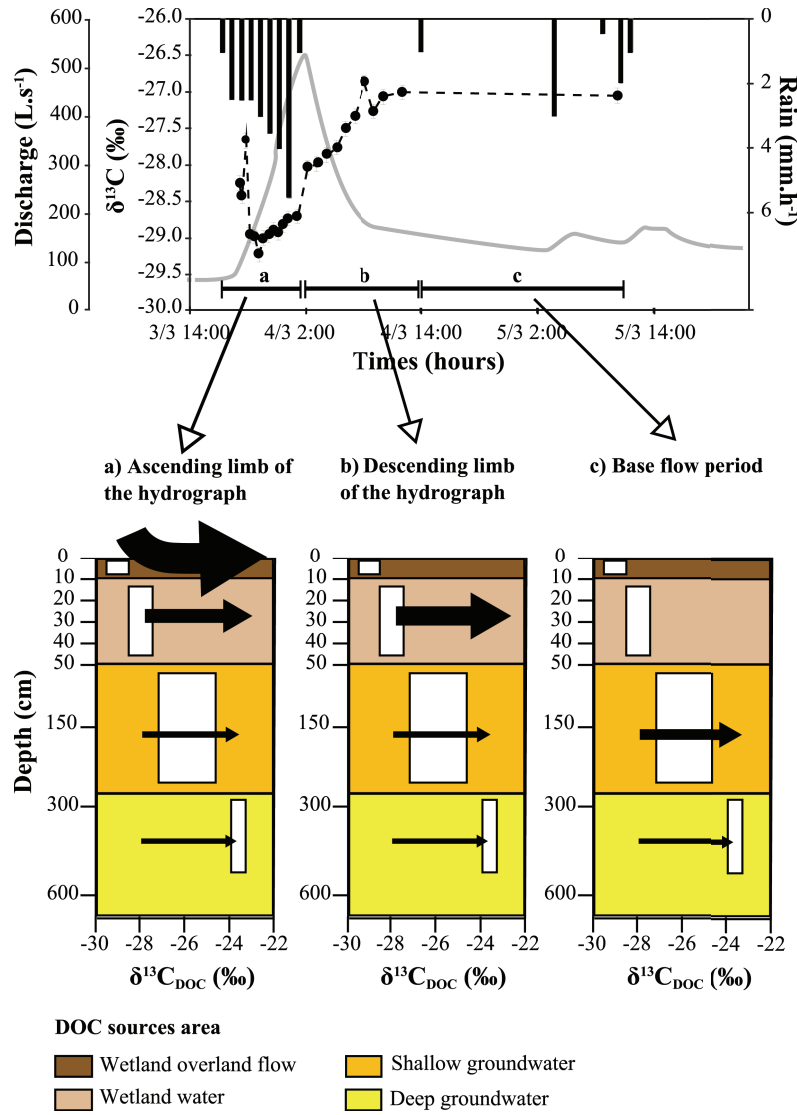


FIGURE 2.7 – Sketch illustrating the changes in DOC sources during storm event on 3rd March 2009 as inferred from soil and stream $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values. The thickness of the arrow in the lower figures is proportional to the relative contribution of DOC sources to the total DOC flux. Open boxes on these figures indicate the range of carbon isotope compositions measured in the four considered DOC reservoirs.

At pre- and post-event base flow levels, only the deep soil horizons are connected to the stream. This explains why the stream $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values at that time are high (ca. -27‰), in the range of values found for the deep (>1m) soil horizons (see Fig. 2.4b). Extensive saturated overland flow develops as the water table rises and the uppermost wetland soil horizons become saturated. As established recently by Sanderman et al. (2009), rainfall rapidly exchanges with surface soil OM during this rapid and turbulent flow regime, so the DOC of this water compartment quickly becomes both isotopically and chemically similar to the DOC found in the uppermost part of the wetland soil horizons. As such, we consider it highly significant and entirely consistent that the stream $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values drop to values

equal to those found in the upper 10cm of the wetland soil horizon (ca. -29‰) during the rising limb of the hydrograph, and then remain constant at this low value throughout the duration of the rainfall. Interestingly, there is a marked positive jump in the stream $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ just when the rain ceases (from -28.7‰ to -28.0‰), immediately before the peak discharge (Fig. 2.7). We were able to observe this jump because of the high sampling frequency of the isotopic measurements performed in this study, and it likely reflects the end of the episode of extensive saturated overland flow. As this episode comes to an end, the stream flow becomes dominated by the discharge of wetland soil horizons, and then progressively by the hillslope and deep groundwater return flows. As the $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ in the soils increases with depth, this progressive deepening of water pathways after the rain has ceased explains why the stream $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values gradually increase after the peak discharge.

In Figure 2.8, we show the calculated evolution of the relative contributions of shallow and deep soil DOC sources to the total stream DOC flux as observed during the course of the 3rd March 2009 storm event. These results show that the contribution of the shallow soil horizons from the wetland zones represents ca. 100% of the total stream DOC flux during most of the rising limb of the hydrograph, and then decrease progressively after the peak discharge (i.e. after rainfall has ceased), falling to only a few percent of the total stream DOC by the end of the storm event. We note that McGlynn and McDonnell (2003b) obtained similar results for a catchment located on the west coast of the South Island of New Zealand. We should also point out that the sequence of events we infer here is consistent with the model suggested by Inamdar et al. (2004), who explained the variations of NO_3^- and DOC during storm events by an evolution of the connectivity between patches of saturated riparian zones and stream waters. On a cumulative basis, we estimate a total contribution of up to 66% from the uppermost wetland soil horizons to the DOC flux exported by the stream during the studied storm event. This result is within the range of the 60-85% DOC stormflow contribution calculated by Morel et al. (2009) for the Kervidy-Naizin wetland soils using a series of eight storm events that occurred in 2006, supporting the hypothesis that wetland soils are the dominant DOC source in this catchment during stormflow. To sum up, the isotopic record demonstrates that the large variations in DOC concentration that occurred during the studied storm event correspond to a change in the vertical location of DOC sources in soils, with the storm-flow stream DOC coming from shallower soil horizons than the base-flow stream DOC. In fact, taken together, the evidence shows that storm flow events are able to transform a vertical variation of DOC

composition in soils into a temporal variability of DOC composition in streams.

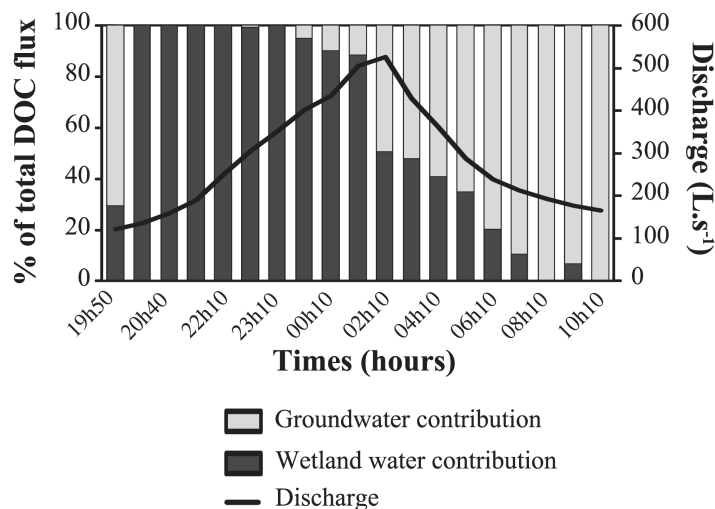


FIGURE 2.8 – Variations of relative groundwater and wetland DOC fluxes during storm event on 3rd March 2009, as calculated from soil and stream $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values.

2.4.3 Implication for DOC transport mechanisms and water pathways

The good correlation between the rise of the water table and the input of isotopically light DOC into the stream is consistent with a flushing of the DOC in the uppermost soil horizons of the wetland zones. In fact, the isotopic record provides good support of this hypothesis as the wetland upper soil horizons are the only catchment DOC reservoirs with sufficiently negative $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ to account for the decrease of stream $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values during the water-table rise (see Table 2.1). This result is consistent with the suggested dynamics in many other catchments, comprising very different physiographic contexts (Hornberger et al. 1994; Boyer et al. 1996; Hagedorn et al. 2000; McGlynn and McDonnell 2003a; Inamdar et al. 2004; Hood et al. 2006; Inamdar and Mitchell 2006; Sandeman et al., 2009). Furthermore, the DOC dynamics in this intensively cultivated catchment is similar to the pattern observed in more pristine catchments, implying that agriculture has essentially no effect on the dynamics of DOC export at the catchment scale (see also Vidon et al. 2008).

The separation of the hydrograph (Fig. 2.8) based on isotopic data shows that the contribution of wetland DOC is maximal during the rise to the peak, then decreases progressively to be finally entirely replaced by DOC from shallow and deep groundwaters at

the end of the storm event. This indicates a major change in water pathways between base flow and storm flow periods, with the shallow and deep groundwater giving way to wetland soil water during storms. This substitution can be explained by the inflow mechanisms feeding the Kervidy-Naizin stream (Durand and Torres 1996, Molénat et al. 1999, 2002, 2008). In this catchment, deep groundwater seepage occurs by upwelling directly under the stream bed, whereas shallow hillslope groundwater bypasses the riparian wetland soils. This latter mechanism occurs in areas where the hillslope water table is directly connected to the stream, either naturally (hillslope convex profile) or artificially (tile and ditch drainage). These groundwater seepage processes are much slower than the piston flow and saturated overland flow mechanisms that produce the contribution of the wetland soil horizons, which explains why the latter becomes predominant during storm events.

The contribution of 66% calculated here for the wetland DOC reservoir is within the range of values calculated by Morel et al. (2009) using an end-member mixing approach. Besides the coherence of results, this essentially validates the assumption, on this catchment, that water pathway changes depend on hydrological conditions. Moreover, the present study also serves to demonstrate that carbon stable isotopes are an accurate and reliable tool to characterize both DOC sources and water pathways in headwater catchments.

Indeed, this approach makes the underlying assumption that each end-member is contributory to the stream flow during the entire storm, or unless those calculations are made taking into account all the end-members. However, carbon isotope tracer unequivocally shows that the saturated overland flow episode in wetland domain is time-limited, and occurs only during the ascending limb of the hydrograph (Fig. 2.7), which is difficult to determine using a conventional end-member mixing analysis approach.

Finally, this study provides information on the size of the soil DOC reservoir in the Kervidy-Naizin catchment. Contrary to the stream $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$, the DOC concentrations do not define a hysteresis when plotted along with the discharge values. Instead, the initial and post-storm stream DOC concentrations are nearly identical : 5.7 mg L^{-1} compared with 5.4 mg L^{-1} . The pre- and post-storm DOC concentrations remain constant in the stream, indicating that the reservoir feeding the Kervidy-Naizin stream with DOC during base flow behaves more or less as a non-limiting store during flushing. This result backs up the demonstration given earlier by Morel et al. (2009) using a longer time series of storm events. The authors show that the lack of depletion of the Kervidy-Naizin catchment soil DOC reservoirs during flushing supports the assumption of a near-infinite DOC pool source

in the wetland and other DOC-rich zones of this catchment, thus suggesting, in turn, that DOC is primarily transport limited in this catchment (see also, McGlynn and McDonnell, 2003a, and Sanderman et al., 2009).

2.5 Conclusion

The results obtained in this study highlight the strong potential of carbon isotopes to serve as an accurate and reliable tracer of both DOC sources and water pathways in headwater catchments. In the studied catchment, stream $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values strongly decrease with increasing discharge, reflecting changes in water flow pathways and DOC sources as the hydrologic conditions change over from base flow to storm flow. We show that these changes are consistent with a flushing model whereby the rise in water table caused by rainfall deviates water circulation into the uppermost soil horizons of the riparian wetland zone, which represents the predominant DOC reservoir at the catchment scale.

This study shows the isotopic tool to be particularly accurate and relevant as regards two crucial points, namely i) quantification of the relative contribution of the wetland soils to the total stream DOC flux during storm events, and i) the detection of a saturated overland flow episode during storm events. It is possible to address these two points because of the existence of a regular variation of $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values at the scale of the soil profiles. Given that such regular vertical variations of $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ seem to be a feature common to many soils, we consider that the quantification and detection of water fluxes by means of the carbon isotope tracer could be extended to many other catchments. Overall, this work clearly demonstrates that wetland soils are the dominant source of stream DOC during storms in headwater catchments. It also provides evidence that a storm event may be essentially regarded as a transport process that transforms a vertical compositional heterogeneity of the DOC in soils into a temporal variability of the DOC in stream waters.

Chapitre 3

Hydrologically driven seasonal changes in the source and production mechanisms of dissolved organic carbon in a small lowland catchment

Ce chapitre est extrait d'un article soumis à Water Resources Research, Lambert T., Pierson-Wickmann A-C., Gruau G., Jaffrezic A., Petitjean P., Thibault J-N., and Jeanneau L., (2012a), Hydrologically driven seasonal changes in the source and production mechanisms of dissolved organic carbon in a small lowland catchment.

Résumé Afin de mieux comprendre le contrôle des variations hydrologiques saisonnières sur la dynamique et les mécanismes de production du carbone organique dissous (COD) dans les bassins versants de tête, nous avons combiné un suivi hydrologique des eaux de nappe et du cours d'eau à une analyse haute fréquence de la concentration et la composition du COD (SUVA, $\delta^{13}\text{C}$) des eaux du sol et du cours d'eau sur la totalité d'un cycle hydrologique dans un petit bassin versant de plaine situé à l'ouest de la France. Quatre périodes hydrologiques successives ont été identifiées, chacune correspondant à des changements de concentration et de composition du COD à la fois dans les eaux du sol et de surface. Plus particulièrement, les valeurs de SUVA des solutions de sol diffèrent nettement en fonction du gradient hydraulique mesuré entre les domaines de bas-fond et de versant. Une autre observation intéressante consiste en la libération dans le sol de quantités importantes de COD lors de la réduction des oxydes et hydroxydes de Fe. Les résultats de cette étude suggèrent que ces variations temporelles de concentration et de composition du COD sont dues à l'existence dans les eaux du sol de réservoirs sources de COD et de mécanismes de production spécifiques, dont l'activation est contrôlée par les changements saisonniers du régime hydrologique du bassin versant. Les sols de versant apparaissent être rapidement appauvris en COD suite à la montée de la nappe dans le domaine de versant, tandis que les sols de zone humide se comporte comme une source de COD infinie. Les résultats de cette étude montrent que la composition du COD exporté par le cours d'eau va dépendre de la période au sein du cycle hydrologique considérée. Cependant, le compartiment réfractaire de COD à haut SUVA, identifié dans les sols lors de la période de hautes eaux, représente la fraction principale de COD sur une base annuelle car la majeure partie du flux annuel de COD est exportée lors de cette période.

Abstract To obtain better constraints on the control of seasonal hydrological variations on dissolved organic carbon (DOC) dynamics and DOC production mechanisms in the headwaters catchments, we combine hydrometric monitoring of water-table level and stream water discharge with high-frequency analyses of DOC concentration and DOC composition (SUVA, $\delta^{13}\text{C}$) in soil and stream waters during one complete hydrological cycle in a small lowland catchment of western France. We observe a succession of four hydrological periods, corresponding to changes in DOC concentration and DOC composition. In particular, SUVA values are markedly different in soil waters depending on variations in the hydraulic gradient between wetland and upland domains. Another striking feature is the release of large amounts of DOC during reduction of soil Fe-oxyhydroxides. The data suggest that these temporal variations are due to the presence of specific DOC production mechanisms and specific pool-sources of DOC in the soil waters. Their activation is triggered by changes in seasonal hydrological states, with upland soils becoming rapidly DOC depleted during water-table rise in the upland domains of the catchment, whereas wetland soils act as quasi-infinite sources of DOC. The results of this study show that the composition of the DOC exported to the stream will depend on the period within the annual hydrological cycle. However, we found that the high-SUVA refractory DOC component, identified in soils during periods of high flow, represents the dominant DOC component in stream waters on an annual basis, because most of the annual stream DOC flux is exported during such periods.

3.1 Introduction

In streams draining headwater catchments, most of the dissolved organic carbon (DOC) is thought to be primarily of external (allochthonous) origin, resulting from the interaction between biogeochemical and hydrological processes in soils over the catchment area (Hornberger et al., 1994; Schiff et al., 1997; Aitkenhead et al., 1999; Laudon et al., 2004; Sanderman et al., 2009). However, there is still little information on the interaction of biogeochemical and hydrological processes in controlling DOC sources and export mechanisms. Indeed, up to recently, only a few studies have investigated the direct relationship between stream and soil water DOC concentrations (Sanderman et al., 2009; Stutter et al., 2011). In earlier studies carried out on snow-covered alpine catchments, or on upland peatland catchments, the intake of allochthonous DOC to the drainage network was regarded as resulting from a simple and spatially localized two-stage process (production/exportation). This process involves the degradation of soil organic matter (SOM) by heterotrophic bacteria during the dry season, which leads to the production and accumulation of DOC in riparian soils, while, during the wet season, the DOC becomes more or less passively exported by drainage (Hornberger et al., 1994; Boyer et al., 1996, 1997, 2000; Brooks et al., 1999; Tipping et al., 1999). More recent studies, however, have called this conceptual model into question by showing that the concentration, age and composition of the DOC delivered to streams can vary on an intra-annual basis, notably between low-flow and high-flow periods (Neff et al., 2006; Sanderman et al., 2008, 2009). These results indeed challenge the hypothesis of a single and compositionally uniform DOC reservoir as assumed in the two-step model. Another challenge is the recent discovery that the progressive decrease of DOC concentrations in most streams during the wet season cannot be due to a limitation of the DOC pool stored in the riparian soils, as also assumed in this model, but rather to variations in the spatial/temporal intersection of hydrological connectivity and DOC sources in the catchment, including the sporadic mobilization of limited, upland DOC reservoirs (McGlynn and McDonnell, 2003a; Sanderman et al., 2009; Pacific et al., 2010).

An additional problem is the possible occurrence of DOC production mechanisms in riparian soils during the wet season, i.e. during a period considered to be mainly a period of passive DOC exportation. Recent research shows that the prolonged water-logging of riparian soils, which remain an essential DOC source in most headwater catchments (Dosskey and Bertsch, 1994; Hope et al., 1994; Laudon et al., 2004; Morel et al., 2009; Lambert et al., 2011), could release significant amounts of DOC from these soils because

of the reductive dissolution of soil Fe-oxyhydroxides (Fiedler and Kalbitz, 2003; Grybos et al., 2009). Taken together, these results suggest that seasonal changes in water pathways and/or water-table level in catchments have a hitherto unsuspected control on soil DOC dynamics, either by changing the nature of the organic material from which the DOC is produced, or by activating specific biogeochemical DOC production processes depending on the period in the hydrological cycle. However, there is little information on the complex relationship between the intra-annual variability of hydrological conditions, DOC production mechanisms and the nature of DOC sources, mainly because this requires high-frequency sampling of hydrological and hydrochemical data, both on soil and stream waters, which is rarely achieved.

In this study, we focus on better constraining the impact of the different phases of the annual hydrological cycle on DOC sources and DOC production processes in soils. In addition, we aim to better assess the impact of the seasonal variability of DOC sources and DOC production mechanisms in soils on the composition and flux of DOC in streams. For this purpose, we investigated the variability of DOC concentrations and composition (specific ultra-violet absorbance (SUVA) as well as stable carbon isotopic composition ($\delta^{13}\text{C}$)) in the soil and stream waters of a small intensively instrumented lowland catchment during a complete hydrological cycle (from October 2010 to June 2011). Hydrological parameters including rainfall intensity, water table level, and stream discharge were monitored using high-frequency hydrometric sampling, while Fe(II) concentration data were used to monitor variations in the redox status of the soil horizons. We use this detailed hydrometric and chemical dataset to identify the activation of a series of distinct DOC sources and production mechanisms depending on the period in the annual hydrological cycle. The contributions of each of these sources and mechanisms to the total annual DOC flux is then quantified and discussed in terms of their relative importance and possible inter-annual variability.

3.2 Materials and methods

3.2.1 Site description

The studied area (so-called Kervidy-Naizin catchment) corresponds to a 4.9 km² lowland catchment located in central Brittany, western France (Fig. 3.1). This experimental catchment is the site of a long-term monitoring research programme aimed at understanding the impact of agricultural intensification and climate change on water pathways and

water quality (including DOC), as part of the French network of Environmental Research Observatories (ORE), and has been already the subject of numerous hydrological and biogeochemical studies (Mérot et al., 1995; Durand and Torres, 1996; Crave and Gascuel-Oudou, 1997; Curmi et al., 1998; Dia et al., 2000; Molénat et al., 2002, 2008; Morel et al., 2009, Lambert et al., 2011). Since these studies have led to a relatively good knowledge of water sources and water pathways both during base flow and storm flow periods, the Kervidy-Naizin catchment is well suited for studying the relationships between hydrological conditions, soil biogeochemical processes and stream water chemistry.

The Kervidy-Naizin catchment has a temperate oceanic climate. The mean annual (1993-2011) precipitation and mean annual runoff are 814 mm and 328 mm, respectively, with a mean annual temperature of 10.7°C. Rainfall events rarely exceed 20 mm per day, with 80% of rainfall events having an intensity of less than 4 mm per hour. The stream generally dries up from the end of August to October due to the small volume of water stored in the bedrock. The high-flow stage generally lasts from December to April, with maximum discharges (1000-1200 L s⁻¹) occurring during February-March.

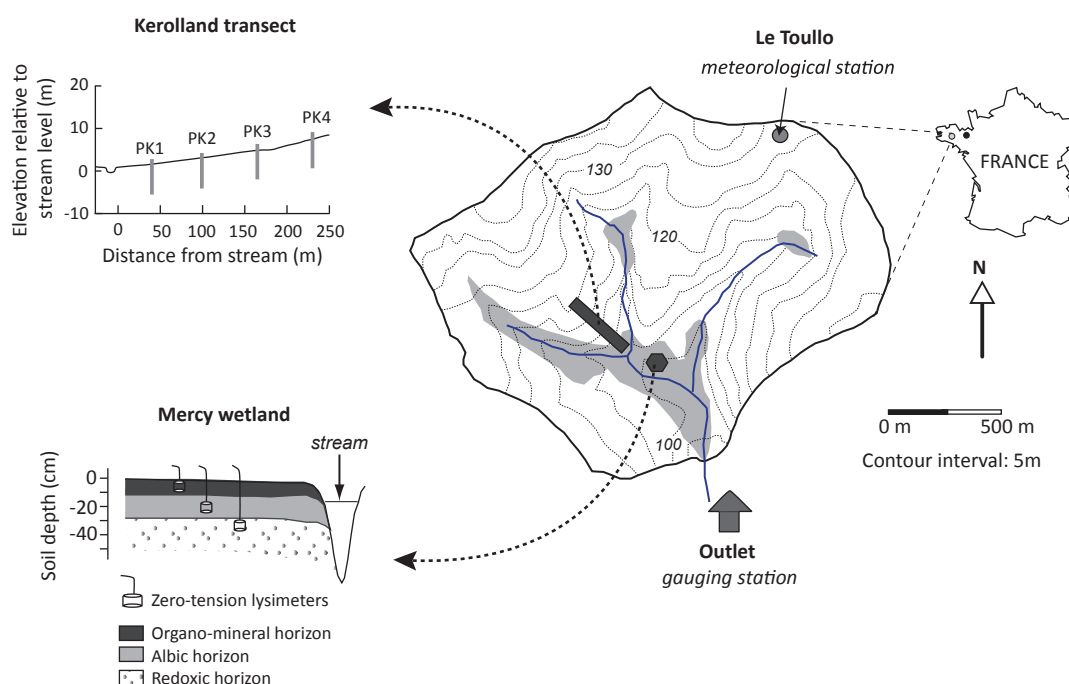


FIGURE 3.1 – Location map of the Kervidy-Naizin experimental catchment (Brittany, France) showing the different instrumented sites. Grey areas located along the stream channel network indicate the maximum extent of wetland zones.

Elevation ranges between 93 and 135 m above sea level, with hillslope gradients of less than 5%. The bedrock is made up of fissured and fractured Brioverian schists. Soils are silty loams, with depths ranging from 0.5 to 1.5 m, and are classified as Luvisols. Typically, the soil system can be subdivided into two domains depending on water-table fluctuations : (i) a hillslope domain composed of well-drained soils where the water-table remains always a few metres below the soil surface associated with essentially vertical water pathways, and (ii) a wetland domain where the water-table usually reaches the soil surface during the wet season (winter and spring), leading to the development of hydromorphic soils because of seasonal waterlogging (Curmi et al., 1998), with water pathways changing from vertical in autumn and spring to horizontal in winter. The percentage of the catchment covered by the wetland domain is highly variable (from 5% to 20%) depending on hydroclimatic conditions (Crave and Gascuel-Odoux, 1997).

In the Kervidy-Naizin catchment, soil organic carbon (SOC) contents show two well-marked gradients (Morel et al., 2009) : (i) a rapid and strong decrease with depth (e.g. from 6.6% at 0–10 cm depth to 0.1% at 80–100 cm depth, in wetland areas close to the stream network), and (ii) a progressive decline with increasing distance to the stream network (e.g. from 4.4% at 0–10 cm close to the stream, decreasing to 0.9% at 0–10 cm 400 m away from the stream). The stable carbon isotopic composition of SOC ($\delta^{13}\text{C}_{\text{SOC}}$) also exhibits vertical and horizontal gradients (Lambert et al., 2011). Indeed, SOC from the upper soil layer (0–10 cm) yields lighter $\delta^{13}\text{C}_{\text{SOC}}$ values than in the deeper horizon (50–60 cm), with the shift showing a gradual increase from the wetland (1‰ unit) to the hillslope domains (3.5‰ units). Overall, the SOC from wetland zones yields lighter $\delta^{13}\text{C}_{\text{SOC}}$ values (from -29.8‰ to -28.9‰) compared with the hillslope domains (from -27.0‰ and -23.5‰). Owing to this gradient, stable carbon isotopes are a suitable tool in this catchment for locating DOC sources and tracing DOC transport pathways (see Lambert et al., 2011).

3.2.2 Field Instrumentation, Monitoring and Sampling

3.2.2.1 Hydrometric Monitoring

Stream discharge was recorded every minute with an automatic gauge station located at the outlet of the catchment (Fig. 3.1). Rainfall amounts were recorded at hourly intervals at a weather station located 1400 m north of the catchment outlet. Four piezometers (PK1 to PK4) installed along a topographic gradient (Kerolland transect ; see Fig. 3.1) were used to monitor water-table level both in the upland (PK4) and wetland domains (PK1), each

being equipped with shaft encoders connected to an integral datalogger. Water-table levels were measured every 15 min with an error ranging from 1 to 5 mm.

3.2.2.2 Soil Water and Stream Water Sampling

Variations in soil water DOC concentration and composition were monitored by means of a set of eight zero-tension lysimeters installed in the Mercy wetland zone, located approximately in the centre of the Kervidy-Naizin catchment (Fig. 3.1). The lysimeter casing is made of polypropylene with 3-mm-diameter holes, wrapped with a synthetic tissue to prevent clogging by soil particles and fitted with a rubber stopper, and equipped with Tygon and PTFE tubes inserted for water collection. The soil waters thus obtained correspond to mobile water circulating in the soil macropores (Bourri  et al., 1999). Three lysimeters (O2, O3 and P6) were installed at a depth of ca. 0-10 cm (organic horizon), four lysimeters (E2, A1, A2, A3) at ca. 15-25 cm (albic horizon), and one lysimeter (E3) at ca. 35-40 cm (redoxic horizon). After a period of two years for equilibration, the lysimeters were sampled every two weeks throughout the rainy period, which extended from October 2010 to May-June 2011.

Stream waters were collected near the gauge station at the outlet of the catchment. A daily frequency was used for DOC concentration monitoring, while the $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ variations were monitored at a lower frequency (weekly). Initially, it was also planned to monitor the SUVA value. However, for logistical and technical reasons, this monitoring could not be implemented, so the use of this compositional parameter is restricted to interpretation of the soil water data. Stream water samples were all collected manually in acid-washed polyethylene bottles.

All soil water samples were filtered on site using 0.22 μm cellulose acetate membrane filters (Millipore Millex-GV), and immediately split into four aliquots for the determination of Fe(II), dissolved organic carbon (DOC), UV adsorbance and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$. Stream water samples used for DOC concentration determination were also filtered immediately on site, while those taken for $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ measurements were filtered in the laboratory. All filters used either in the field or in the laboratory were rinsed twice, first with 200 mL of deionised water, then with a few mL of the sample itself.

3.2.3 Analytical Procedures

Dissolved organic carbon concentrations were determined using a Shimadzu TOC 5050 total carbon analyzer. Accuracy on DOC measurements is $\pm 5\%$, based on repeated measurements of standard solutions (K-phthalate).

Iron (II) was analysed using the phenantroline colorimetric method, according to AFNOR NF T90-017 (AFNOR, 1997), using a UV-visible spectrophotometer (UVIKON XS, Bio-Tek), with an accuracy of 5%.

Specific ultraviolet absorbance (SUVA), used as an indicator of the aromaticity of DOC (Weishaar et al., 2003), was calculated as the UV adsorbance of a water sample at 254 nm (UV_{254}) normalized to its DOC concentration. UV_{254} absorbance measurements were performed on the same UV-visible spectrophotometer as that used for Fe(II) concentration measurements, with distilled water as a blank. Tests were carried out for potential interferences due to UV absorbance at $\lambda=254$ nm by inorganic species such as Fe (Weishaar et al., 2003), and corrections were applied if necessary.

The $\delta^{13}C$ value of DOC ($\delta^{13}C_{DOC}$) was determined by isotope ratio mass spectrometry at the Stable Isotope Laboratory of the PEGASE Joint Research Unit of the INRA in Saint-Gilles (France). Filtered water samples were first acidified by adding 1 mL of 1N HCl to remove all traces of inorganic carbon, and then frozen and freeze-dried. Isotopic measurements were performed using an elemental analyzer (EA-CE 1500 NA, Carlo Erba) coupled with an isotope ratio mass spectrometer (IRMS) (VG Isoprime). Tin capsules were used for sample loading. The $\delta^{13}C$ values are reported relative to the Pee Dee Belemnite (V-PDB) ($R_{standard}$) Vienna international standard, as follows :

$$\delta^{13}C \text{ (‰)} = \left(\frac{R_{sample}}{R_{standard}} - 1 \right) \times 1000$$

where

$$R = \frac{{}^{13}C}{{}^{12}C}$$

International standards were also measured : (i) USGS 24 ($\delta^{13}C=-16.5\pm 0.1\text{‰}$) and (ii) ANU sucrose ($\delta^{13}C=-10.5\pm 0.1\text{‰}$). The accuracy on $\delta^{13}C$ values measured on both water and soil samples is estimated as better than $\pm 0.2\text{‰}$, based on repeated measurements.

3.3 Results

3.3.1 Hydrology

Total rainfall during the studied hydrological year was 698.5 mm, with 50% of the cumulated rainfall occurring during a short time interval, between early September and mid-November 2010. The stream was dry until the end of October. The onset of stream flow occurred when the water table rose in the bottomland domain (see Fig. 3.2). The most marked rainfall event (cumulated rainfall amount = 50.5 mm ; maximum rainfall intensity = 6.5 mm h^{-1}) occurred on November 13th, causing the maximum peak discharge value in the stream (676.5 L s^{-1}). It also caused the sudden rise of the water table in the upland domain, thereby abruptly increasing the hydraulic gradient between the upland and bottomland domains (Fig. 3.2). Following this increase in hydraulic gradient, hillslope groundwater flow showed a marked increase from this date onwards, associated with a period of high flow in the stream (average base flow around 50 L s^{-1}) punctuated by a series of lower intensity storm events (peak discharge between 200 and 450 L s^{-1}). The drawdown of the water table started by the end of February 2011, and occurred more rapidly in the hillslope domain than in the bottomland areas (Fig. 3.2).

By considering the water-table dynamics, we can recognize a succession of three distinct hydrological periods, each corresponding to different hydrological regimes for the wetland soils, i.e. i) a period of progressive rewetting of the wetland soils after the dry summer season (referred to below as hydrological period A), also corresponding to a period of low hillslope groundwater flow and low stream discharge ; ii) a period of prolonged waterlogging of wetland soils (referred to as hydrological period B), corresponding to the period during which the water table remains close to the soil surface in the bottom land domains of the catchment, associated with high values of hillslope groundwater flow and stream discharge, and iii) a period of drainage and progressive drying of the wetland soils (referred to below as hydrological period C), corresponding to the drawdown of the water table in the bottomland domains and a marked decrease in values of both the hillslope groundwater flow and stream discharge. Previous studies have shown that this succession of three hydrological periods during which wetland soils display different hydrological regimes is repeated every year in the Kervidy-Naizin catchment. This pattern is characteristic of the studied catchment and other headwater catchments developed in temperate regions underlain by shallow impervious bedrock (e.g. Molénat et al., 2008).

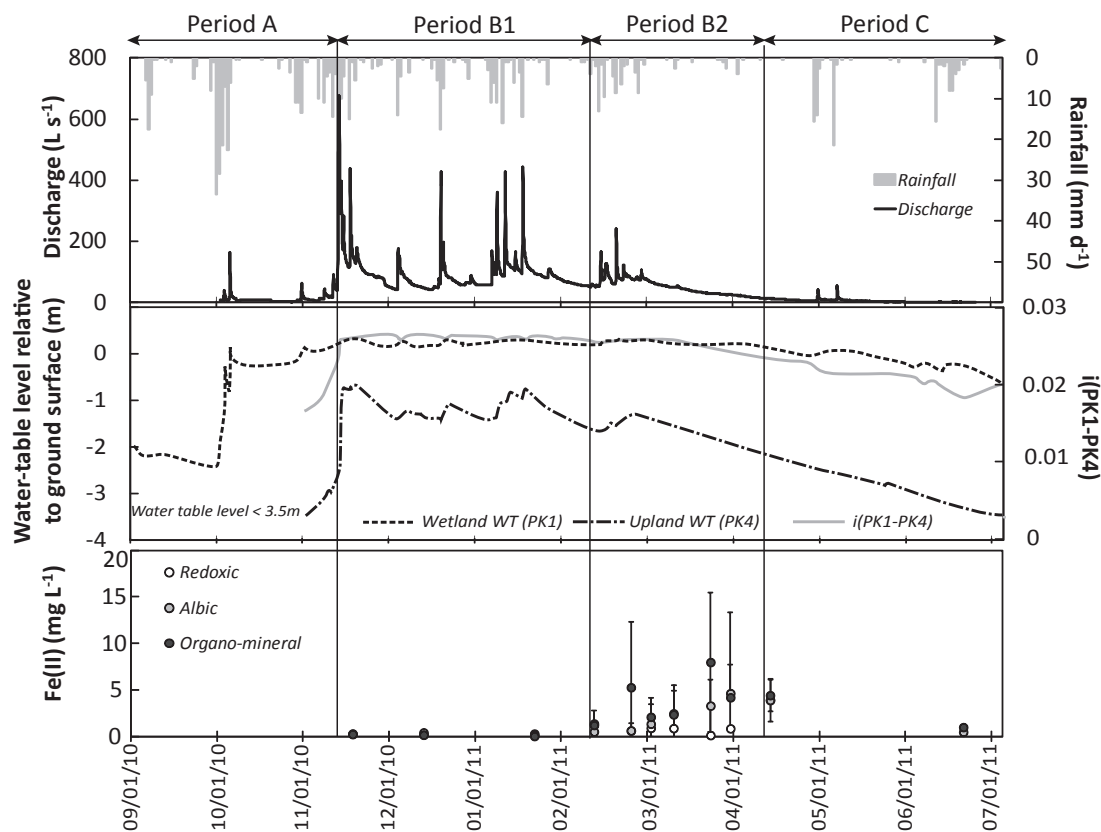


FIGURE 3.2 – (a) Record of hourly discharge and daily rainfall; (b) record of hourly piezometric levels in wetland (PK1) and upland (PK4) domains and evolution of the hydraulic gradients between PK1 and PK4 piezometers (horizontal dashed line indicates local ground surface); (c) evolution of Fe(II) concentrations in soil lysimeters. Vertical dashed lines delimit the four defined hydrological periods. See text for further explanation.

Hydrological period B is not homogeneous as regards the Fe(II) concentration of waters from the two uppermost soil horizons (organo-mineral and albic horizons; see Fig. 3.2). Concentrations remain below the detection limit until the end of February, then increase progressively to reach maximum values of about 8.0 and 4.7 mg L⁻¹ at the end of hydrological period B (see Fig. 3.2). This change in Fe(II) concentrations indicates a change in the redox status of the soil, which was oxidizing with respect to the Fe(III)-Fe(II) redox couple during the low-Fe(II) part of hydrological period B (referred to as hydrological sub-period B1), then becoming reducing with respect to this couple during the high-Fe(II) part of hydrological period B (referred to as hydrological sub-period B2). Note that Fe(II) concentrations remain always very low in the deep redoxic horizon (Fig. 3.2), suggesting the maintenance of oxidizing redox conditions in this horizon throughout hydrological period B.

3.3.2 Soil water chemistry

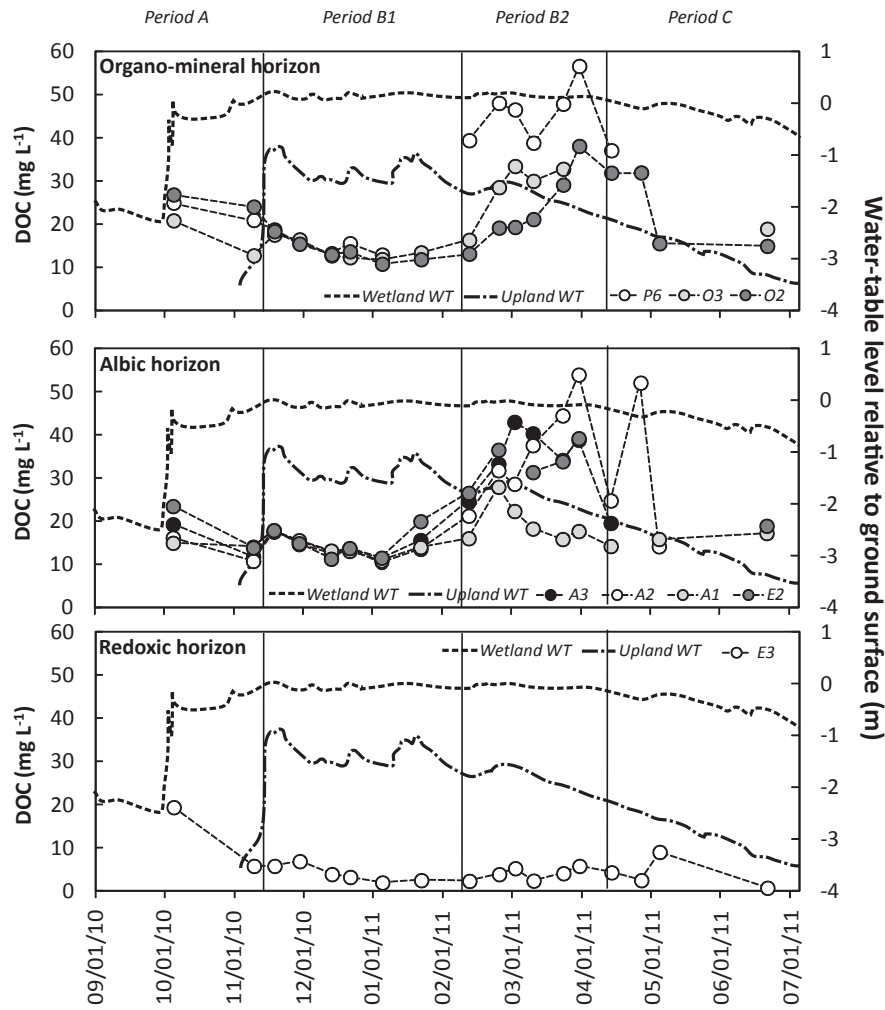


FIGURE 3.3 – Seasonal trends in soil water DOC concentrations. Hourly piezometric levels in wetland (PK1) and upland (PK4) domains are plotted in the background. Vertical dashed lines delimit the four defined hydrological periods.

Dissolved organic concentrations are generally comparable and much higher in waters from the organo-mineral and albic soil horizons ($>10 \text{ mg L}^{-1}$) than in waters from the deep redoxic soil horizon ($<3 \text{ mg L}^{-1}$, on average), except during the beginning of the rewetting hydrological period A, during which comparable high DOC concentrations (ca. 20 mg L^{-1}) are recorded in all three soil horizons (Fig. 3.3). Besides being comparable and having much higher concentrations than in the redoxic horizon, DOC concentrations in the organo-mineral and albic horizons also show much more pronounced temporal variability. We observe that DOC concentrations in these two horizons first show a progressive decrease during hydrological periods A and B1 (from ca. $20\text{--}30 \text{ mg L}^{-1}$ to ca. $10\text{--}15 \text{ mg L}^{-1}$, depending on the lysimeters), followed by a period of strong and rapid positive increase

3.3. Results

during hydrological period B2 (with DOC concentrations reaching values as high as 50-60 mg L^{-1} in some of the lysimeters). Finally, there is an abrupt decrease at the transition between hydrological periods B2 and C (Fig. 3.3). We stress that the period of marked DOC concentration increase and maximum DOC concentration, as observed during hydrological period B2 in both horizons, coincides with the development of Fe-reducing conditions. We also note that the end of this period of high DOC concentrations corresponds to the return of Fe-oxidizing conditions in these two soil horizons, as indicated by the concomitant drop of Fe(II) concentrations (see Figs 3.2 and 3.3).

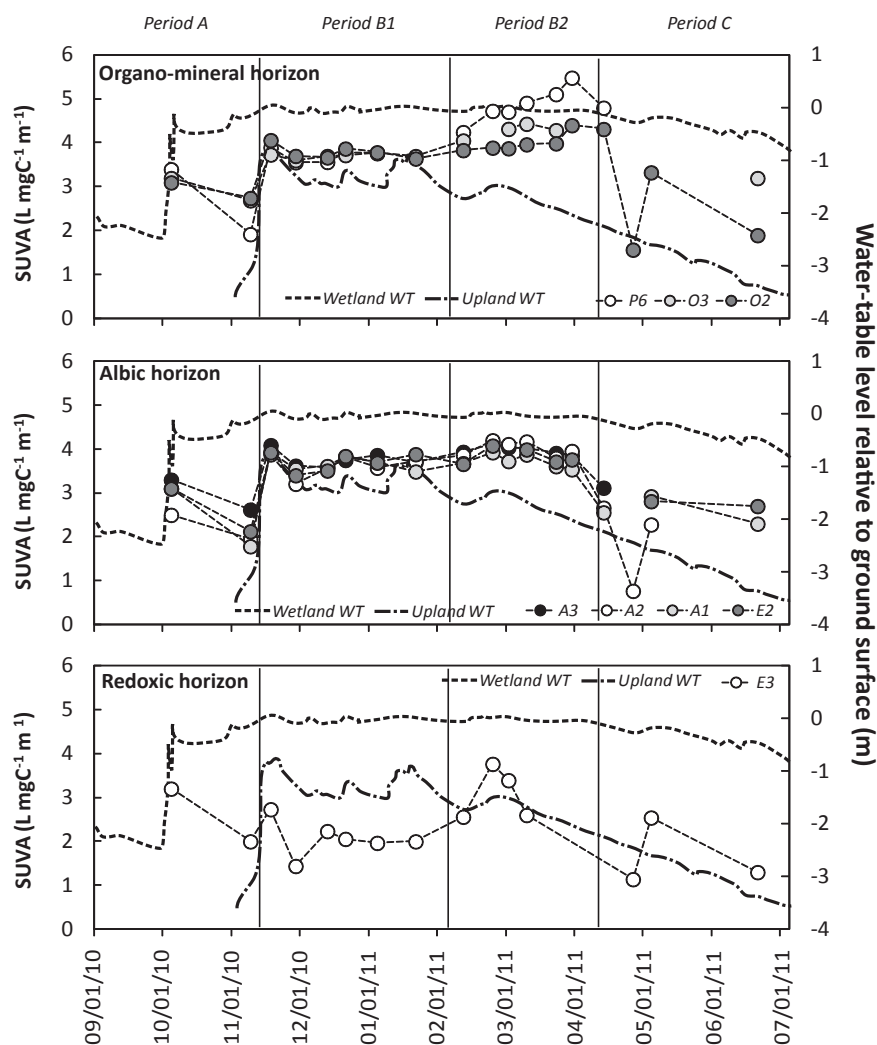


FIGURE 3.4 – Seasonal trends in soil water SUVA values. Hourly piezometric levels in wetland (PK1) and upland (PK4) domains are plotted in the background. Vertical dashed lines delimit the four defined hydrological periods.

Spatial and temporal variations are also observed in the SUVA and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values (see Figs. 3.4 and 3.5), and these two DOC compositional parameters show variations that

are clearly in phase with the observed changes in hydrological conditions. Specifically, we find that, while comparable low SUVA values are recorded in all three soil horizons during hydrological periods A and C (i.e. $2.7 \pm 0.6 \text{ L mgC}^{-1} \text{ m}^{-1}$ and $2.5 \pm 0.6 \text{ L mgC}^{-1} \text{ m}^{-1}$, respectively), SUVA values increase strongly during hydrological period B in waters from the two uppermost soil horizons ($3.9 \pm 0.4 \text{ L mgC}^{-1} \text{ m}^{-1}$). The values in waters from the deep redoxic horizon remain low during this same period ($2.5 \pm 0.7 \text{ L mgC}^{-1} \text{ m}^{-1}$; Fig. 3.4). As can be seen in Fig. 3.4, a very sudden shift occurs in November 2010 from low to high SUVA values in the organo-mineral and albic horizons, corresponding clearly to the abrupt rise of water table in the upland domains. This is accompanied by an equally sudden rise, even though of much lower amplitude, of the DOC concentration in most of the lysimeters (see Fig. 3.3). The transition from high to low SUVA values toward the end of hydrological period B is rather more progressive, even though the end of this period in the two uppermost soil horizons is characterized by a brief episode of very low SUVA values ($< 2.0 \text{ L mgC}^{-1} \text{ m}^{-1}$), comparable to the concentration found in the underlying redoxic horizon (see Fig. 3.4).

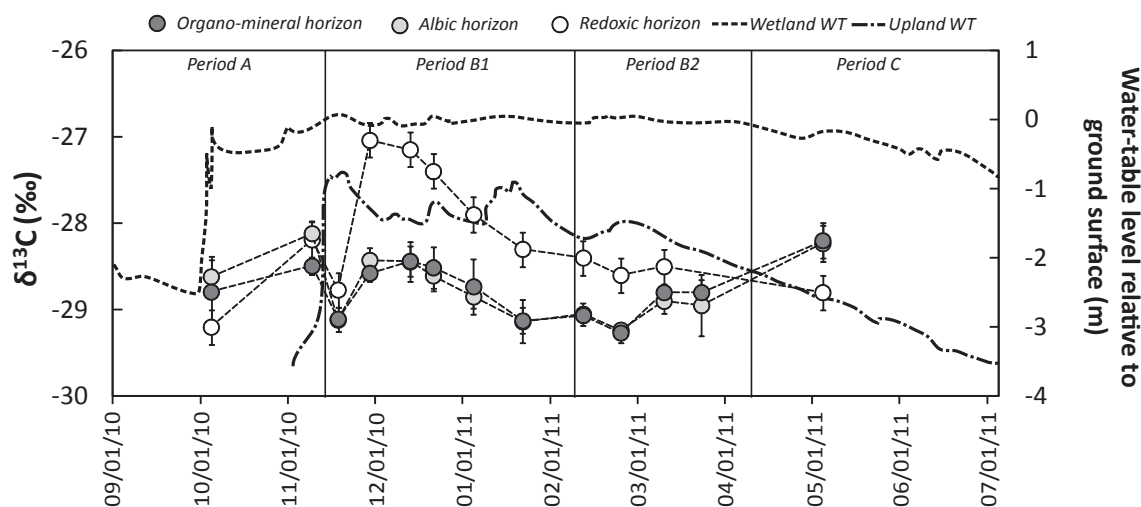


FIGURE 3.5 – Seasonal evolution of soil water $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values. Hourly piezometric levels in wetland (PK1) and upland (PK4) domains are plotted in the background. Vertical dashed lines delimit the four defined hydrological periods.

Concurrently with the SUVA variations, we observe a marked vertical differentiation of $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values during hydrological period B; the two uppermost soil horizons can be distinguished from the deeper redoxic horizon by their comparatively lower $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values (Fig. 3.5). However, in contrast to SUVA values that show a constant shift between

the lower and upper soil horizons throughout the period, the shift in $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ gradually declines, attaining a maximum at the beginning of hydrological sub-period B1 (ca. 1.2 δ units), and then decreasing steadily to reach zero at the end of sub-period B2 (Fig. 3.5). In the same way as with SUVA values, the isotopic compositions of the soil DOC during hydrological periods A and C show closely comparable values that are different from hydrological period B. Indeed, the $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values of the three soil horizons during hydrological periods A and C are comparable between horizons and from one period to another ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}} = -28.5 \pm 0.3\text{‰}$ for the three soil horizons during hydrological period A (n=13), as against $-28.4 \pm 0.3\text{‰}$ for the same three soil horizons during hydrological period C (n=8)), with no trace of the marked vertical variation observed during hydrological sub-period B1. As with the SUVA values, we note that the water table rise at the beginning of hydrological period B induces a profound modification of the $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ profile. A detailed inspection of the data shows that two successive modifications are recorded (see Fig. 3.5) :

- i) a sudden initial decrease by ca. 0.8 units of the $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ value immediately after the water-table rise, with the values of the three soil horizons remaining statistically identical between themselves ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}} = -29.1 \pm 0.2\text{‰}$; n=8);
- ii) a general rise of the $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values about one week later, with the amplitude being much higher in the deep redoxic horizon (1.8 δ units) than in the shallower albic and organo-mineral horizons (between 0.5 and 0.7 δ units, respectively).

3.3.3 Stream water chemistry

Large increases of DOC concentrations are observed in the stream during rainfall events (Fig. 3.6), a finding consistent with the general knowledge of water pathways in the study catchment that points to the predominance of a DOC-rich wetland water component during stormflow genesis (Mérot et al., 1995; Durand and Torres, 1996; Molénat et al., 2002; Morel et al., 2009, Lambert et al., 2011). An interesting feature of the temporal variability of stream DOC is that both maximum and minimum concentrations appear to decrease progressively during hydrological period A and hydrological sub-period B1, thus mimicking the trend displayed by soil water DOC (see Fig. 3.3). Another noticeable feature is that hydrological sub-period B2, even though corresponding to a period of high DOC concentrations in the soil, is not characterized by particularly high DOC concentrations in the stream, except possibly during the two storm events at the beginning of the period, which showed DOC concentrations comparable to, or even slightly higher than those recorded

during earlier storm events (Fig. 3.5).

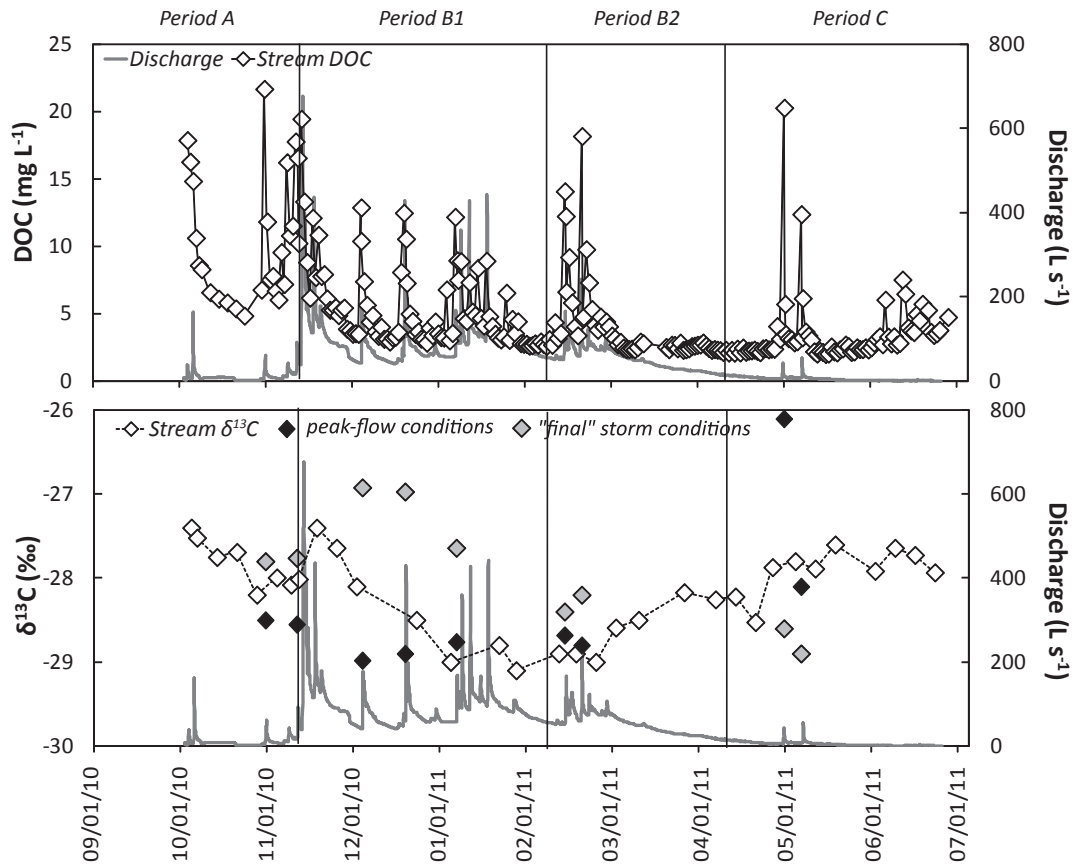


FIGURE 3.6 – Seasonal trends in stream water (a) DOC concentrations and (b) $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values. For $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values, open diamonds represent base-flow conditions, while black and grey diamonds represent peak-flow and “final” storm conditions, respectively. Vertical dashed lines delimit hydrological periods defined using soil hydrometric data. Hourly stream discharge is shown as solid grey line.

On average, base flow $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values are higher during hydrological periods A ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}} = -27.8 \pm 0.3\text{‰}$; $n=8$) and C ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}} = -27.9 \pm 0.3\text{‰}$; $n=9$), than during hydrological period B ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}} = -28.4 \pm 0.5\text{‰}$; $n=15$), leading to a V-shaped pattern of $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ variation with time in stream waters (Fig. 3.6). It is noteworthy that there is a sudden positive shift of 0.5 δ units at the transition between hydrological periods A and B. This shift, and the ensuing progressive decrease of $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values recorded during base-flow conditions (Fig. 3.6), resembles the time-evolution pattern observed in soil waters (see Fig. 3.5). However, one important difference is that the sudden positive shift recorded in the stream water is not strictly contemporaneous with that observed in the soil, since it occurs one week earlier (see Figs. 3.5 and 3.6). On average, base-flow $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values fall in the range of soil $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values, except at the beginning of hydrological period A when

base-flow values tend to be higher than soil values by ca. 1 δ unit (see Figs. 3.5 and 3.6).

In addition to these temporal variations in base flow $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values, we also observe significant temporal trends in storm flow $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values, particularly as regards the range of variation of $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values observed during a given storm event. It is significant that the storm $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values appear to follow rather closely the soil $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values, both in terms of absolute values and temporal variability, particularly at the transition between hydrological periods A and B. Indeed, while the variation amounts to only 0.7 – 0.8 δ units during hydrological period A, it reaches 1.9 – 2.1 ‰ δ units at the beginning of hydrological sub-period B1, which also corresponds to the period of maximum $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ variability in the soil (see Figs. 3.5 and 3.6). Then, the intra-storm variability starts to decline again at the end of hydrological sub-period B1 (dropping to 0.4 – 0.5 δ units at the end of hydrological period B2), as also observed with the variation of soil $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values (see Figs. 3.5 and 3.6), then remaining low except during one storm event at the beginning of hydrological period C when it reaches a value as high as 3.3 δ units (Fig. 3.6). Interestingly, there was an apparent change in the hierarchy between peak flow and post-peak flow values. Indeed, while peak flow $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values are found to be lower than post-peak flow values during hydrological periods A and B, the reverse is the case during hydrological period C (see Fig. 3.6).

3.4 Discussion

3.4.1 Evidence for Hydrologically Driven Seasonal Changes in soil DOC Concentration and soil DOC composition

The large temporal changes in DOC chemistry observed in the riparian soils of the Kervidy-Naizin catchment during the study period clearly indicate that different DOC source pools are being mobilized in these soils on a seasonal scale. We propose that these changes are caused primarily by changes in the hydrological state of the catchment. The most striking evidence for such a hydrological control is the strong and sudden increase of SUVA values in the two uppermost soil horizons during the transition between hydrological periods A and B, when the water table suddenly rose in the upland domains (see Fig. 3.4). This sudden rise of water table apparently led to a long-lasting change in the SUVA values of the DOC in these two soil horizons, with values remaining high until the progressive drawdown of the upland water table at the end of hydrological sub-period B2, despite strong

temporal variations of the DOC concentrations. This key role of hydrology in driving the observed temporal and spatial changes in soil DOC composition is also supported by the isotopic record. The sudden divergence in the $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values at the transition between hydrological periods A and B - with differences observed between deep and shallow soil horizons - also coincides with the sudden rise of upland water-table level (see Fig. 3.5).

Even if we accept the crucial role of hydrology in controlling the spatial and temporal variability of DOC parameters, it remains unclear how exactly this control takes place. As shown earlier for the studied catchment as well as other lowland catchments developed on low-permeability basement rocks (Molénat et al., 2002, 2008; Martin et al., 2004), the relatively dry periods in autumn and spring (i.e. hydrological periods A and C) generally correspond to periods of deep water table in upland domains. Since the transmissivity and hydraulic gradient of the upland water table remain low, upland groundwater flow is generally limited during these dry periods. In fact, water movements remain essentially vertical in the riparian areas. The fluctuations of the wetland water table generated by the succession of rainy and dry periods that characterize these periods (see Fig. 3.2) lead to a vertical homogenization of the DOC, both in terms of concentration and composition.

The situation is quite different during the wet season (i.e. hydrological period B). This period is marked by a rise of the water table in the upland domains, resulting in an increase of the hydraulic gradient between upland and bottomland domains. The higher transmissivity and hydraulic gradients lead to increase upland groundwater flow. This generates a hydrological connection between the upland and wetland domains, which also causes the water flow pathway in the soils of the riparian domain to change from a generally vertical to an essentially horizontal direction. Under these conditions, the different riparian soil horizons can become vertically isolated from one another with regard to water flow, and a vertical differentiation can be developed in both DOC concentration and composition, particularly if (i) the earlier formed vertically homogeneous DOC pool is flushed away by the horizontal water flow and (ii) some DOC from upland domain is transported into the wetland soils due to the increased upland groundwater flow.

The following evidence supports the occurrence of both of these processes, i.e. (i) flushing of a vertically homogeneous pre-existing DOC component, and (ii) input of an upland DOC component. The first important point is that the strong $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ vertical gradient encountered in the Mercy wetland soil profile during hydrological period B1 does not match the isotopic variation expected for a wetland soil profile, being instead typical of the

3.4. Discussion

gradient commonly found in upland soil profiles. In fact, the isotopic composition of soil organic carbon (SOC) generally varies little with depth in wetland soils (usually by 1 δ unit), while this variation is much more pronounced in upland soils (usually > 2 δ units) (Wyn et al., 2005, Schaub and Alewell, 2009, Lambert et al., 2011). A lateral gradient of $\delta^{13}\text{C}_{\text{SOC}}$ is also generally observed across the wetland-upland continuum, with values in wetland soils being generally much lower on average than in the upland domain (Schaub and Alewell, 2009, Lambert et al., 2011). Both of these features occur in the Kervidy-Naizin catchment, where analyses of upland soil SOC yield $\delta^{13}\text{C}_{\text{SOC}}$ values ranging from -27‰ to -24‰ with increasing depth, as against -30‰ to -29‰ for wetland soils (Fig. 3.7) (Lambert et al., 2011). Hence, the $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ value of -27.0 ‰ recorded in the redoxic soil horizon of the Mercy Wetland at the beginning of hydrological period B clearly argues in favour of the input of an upland DOC component into this soil horizon, reflecting the establishment of a hydrological connection across the riparian-upland interface at that time (Fig. 3.7).

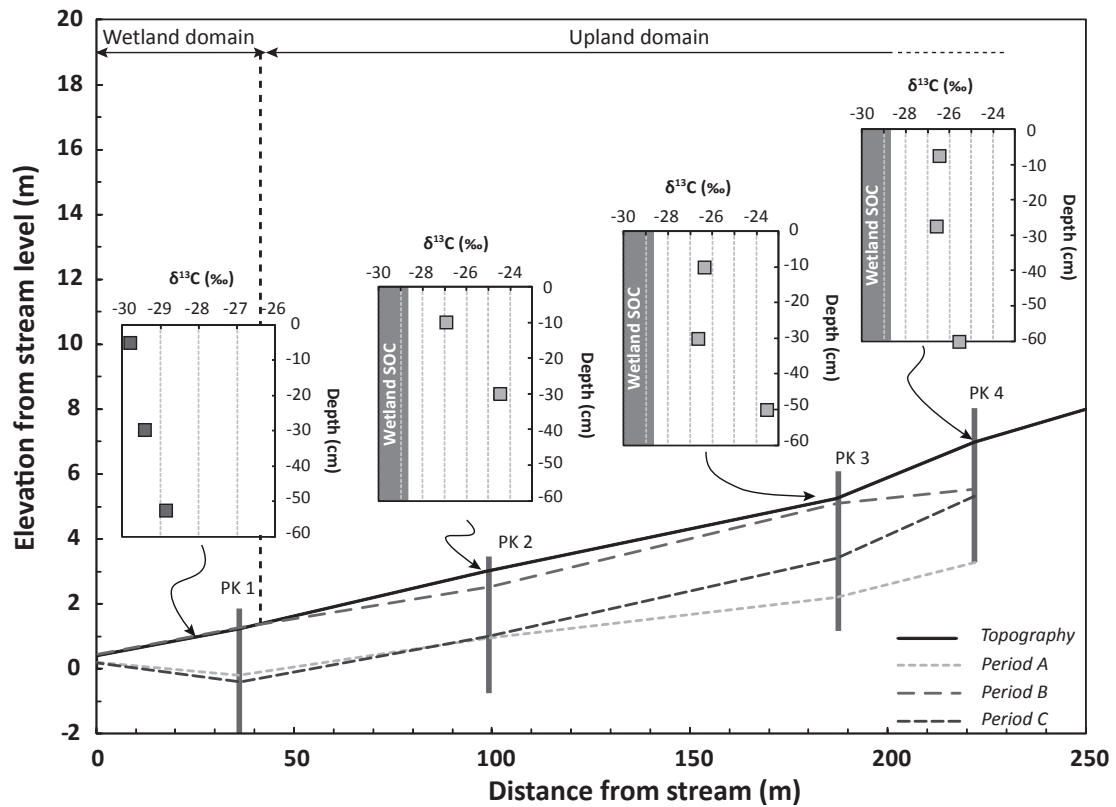


FIGURE 3.7 – Block diagram comparing the seasonal evolution of the water-table level along the Mercy (wetland) – Kerolland (upland) continuum, along with the spatial variability of $\delta^{13}\text{C}$ for soil organic carbon (from Lambert et al., 2011). Indicated water-table levels correspond to mean depths recorded over the hydrological periods A, B and C.

The situation is quite different for the DOC component identified in the Mercy soils during hydrological period A. Indeed, this component does not exhibit the isotopic signature typical of upland DOC, and does not show a strong vertical heterogeneity in isotopic composition. However, the mean $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ value obtained for this component is not strictly equivalent to the $\delta^{13}\text{C}$ signature of local SOC (-30 to 29‰; see (Lambert et al., 2011)), particularly on 9 November 2010, when the three lysimeters yield samples with tightly grouped $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values (-28.5‰ $\pm$ 0.1; see Fig. 3.5). In fact, it is only during the sudden rise of the groundwater table in the upland domain that the waters sampled in the Mercy lysimeters yield $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values in accordance with the isotopic signature of local SOC (-29.1‰ $\pm$ 0.1). The hypothesis proposed here is that the relatively isotopically homogeneous and heavy DOC component present in these soils during hydrological period A corresponds to a particular DOC pool of limited size that was most probably entirely flushed away by the enhanced horizontal groundwater flow caused by the rise of water table in the upland domain.

3.4.2 Nature of DOC Sources and DOC Production Mechanisms

Three important questions remain to be elucidated (i) the sources and production mechanisms of the different identified DOC components; (ii) the nature of the mechanism responsible for the strong build up of DOC concentrations observed in the organic and organo-mineral soil horizons during hydrological period B2; (iii) finally, the exact relationship between the activation of a given source/mechanism and the changes in hydrological state.

We find that the DOC released during hydrological periods A and C is relatively homogeneous in composition throughout the soil profile and from one period to another. Above all, this component is compositionally distinct, in the two uppermost soil horizons, from the DOC released during hydrological period B (see Figs. 3.3 and 3.4). In fact, during hydrological periods A and C, the uppermost soil horizons yield average SUVA values of $2.7 \pm 0.6 \text{ L mgC}^{-1} \text{ m}^{-1}$ (n=14) and $2.4 \pm 0.8 \text{ L mgC}^{-1} \text{ m}^{-1}$ (n=10), respectively, as against $3.9 \pm 0.4 \text{ L mgC}^{-1} \text{ m}^{-1}$ (n=85) for the SUVA sampled during hydrological period B. In most catchments, there is generally a change in soil organic matter (SOM) composition with increasing depth, with SOM in the deep soil horizons being generally less aromatic than in the uppermost horizons. This explains why the SUVA in streamwater is strong during high flow, when streamflow is largely sustained by groundwater passing through the

upper organic-rich horizons of the soil, and decreases during low flow when streamflow is dominantly sustained by groundwater passing through deeper soil horizons poor in organic matter (Hood et al., 2006; Maurice et al., 2002; Vidon et al., 2008; Sanderman et al., 2008, 2009). The low SUVA values recorded during hydrological periods A and C in the albic and organo-mineral soil horizons are at variance with this expected mechanism, arguing for the existence of a specific DOC component composed of poorly aromatic molecules during these two periods. This component can be contrasted with the highly aromatic DOC that is released from organic-rich surficial soil horizons in cases where water flows laterally through them during the hydrological period B.

Since hydrological periods A and C commonly follow or comprise periods of drought, we suggest that the source and production mechanism of this poorly aromatic DOC pool could be related to the relatively low moisture conditions in the soil profile during these two periods. Both laboratory and field studies show that DOC concentrations generally increase following rewetting after dry periods (Christ and David, 1996; Lundquist et al., 1999; Tipping et al., 1999; Kalbitz et al., 2000; Chow et al., 2006; Stutter et al., 2007). In the present case, we observe that the highest DOC concentrations in the stream are observed during the storm events after a dry summer (hydrological period A) or after the drought and water table drawdown period at the beginning of hydrological period C (Fig. 3.6). This observation highlights the possibility of enhanced DOC release during soil rewetting. Release of DOC after rewetting has been attributed to labile organic molecules released from lysed microbial cells (Christ and David, 1994, 1996). Such a hypothesis is supported here by the low SUVA values recorded in the soil lysimeters during hydrological periods A and C, and also perhaps by the positive shift between the $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values of the DOC released at that time in the soil and the isotopic signature of the local bulk soil organic carbon. Indeed, stable carbon isotope analyses show that the soil microbial biomass is generally ^{13}C -enriched by 2 δ units compared with the total soil organic C (Potthoff et al., 2003; Schwartz et al., 2007).

During the wet period (hydrological period B), groundwater flows laterally within the riparian soils, and SUVA values are consistent with the expected changes in SOM composition with depth (Sanderman et al., 2008, 2009). During this period, the DOC source consists mainly of humified soil organic matter. The mechanism of DOC release during hydrological period B may be regarded as involving a series of biological and physical processes. According to Worrall et al. (2008), at least three steps are necessary, including (i)

the microbially mediated turnover of SOM in soil aggregates, (ii) the diffusion of the DOC so produced towards the surface of the aggregate, and (iii) the release of the diffused DOC into mobile water that flushes the DOC away. This final release process is biochemical in nature, involving both desorption and solubilization mechanisms. It is noteworthy that there is the lack of variation of the SUVA profiles throughout the phase of upland DOC input during hydrological sub-period B1. This suggests that the source and production mechanisms of the DOC are essentially similar in the riparian and upland zones during this period, despite the variation in $\delta^{13}\text{C}$ values.

The end of the wet period is characterized by a phase of strong DOC release in the two uppermost soil horizons. As discussed above, this phase coincides with the establishment of Fe-reducing conditions in these two horizons, as indicated by the release of large amounts of Fe(II) (see Figs. 3.2 and 3.3). The release of DOC due to the reduction of soil Fe-oxyhydroxides is a classical feature of wetland soils (Hagedorn et al., 2000a; Olivie-Lauquet et al., 2001; Gruau et al., 2004), and the exact nature of the release mechanisms has been studied in the laboratory using soil samples from the Mercy wetland (Grybos et al., 2007, 2009). Anaerobic incubations of organic horizon samples from the Mercy soil reveal that 60% of the release is due to DOC desorption caused by the pH increase accompanying the reduction of Fe-oxyhydroxides in this soil, the remaining 40% being due to the dissolution of Fe-oxyhydroxides which strongly absorb the DOC (Kaiser et al., 1996). These experiments also showed that the DOC release process is accompanied by an increase of the SUVA (up to ca. $5.0 \text{ L mgC}^{-1} \text{ m}^{-1}$), indicating that the released DOC component is composed of markedly aromatic high-molecular-weight humic molecules (Grybos et al., 2009). Incidentally, in the present study, a comparable increase in SUVA value is observed following the reduction of soil Fe-oxyhydroxides (Fig. 3.4). Clearly, this DOC release caused by Fe-reduction during hydrological sub-period B2 should be regarded as a supplementary DOC production mechanism, superimposed on the three-step desorption/dissolution process mentioned above.

The establishment of Fe-reducing conditions in the two uppermost horizons of the Mercy wetland during hydrological sub-period B2 implies that soil waters in both horizons were relatively confined, being isolated from the inflow of excessive amounts of oxidizing species (mainly oxygen and nitrate) from outside. Isolation from atmospheric oxygen occurred because of the almost total absence of rain, particularly during the second half of the sub-period (Fig. 3.2). Regarding nitrate input, which represents an important strongly

oxidizing species given the agricultural land use (Molénat et al. 2008), the confinement is ensured by (i) the very low hydraulic conductivity of the albic horizon (Curmi et al., 1998), which strongly limits the upward migration of nitrate from deeper groundwaters, and (ii) the onset of drawdown of the upland water table. Since the hydraulic gradient decreases during hydrological sub-period B2, this reduces the upland groundwater flow, thereby reducing the lateral influx of nitrate in the riparian soils (Molénat et al. 2008). Thus, the activation of the “Fe-reducing” DOC release process can be viewed as resulting from an interaction between specific hydroclimatic conditions and special pedologic characteristics, which leads to the temporary confinement of the uppermost part of the soil profile.

To summarize, our results highlight the presence of different DOC sources and different DOC production mechanisms, whose successive activation reflects a complex response of soil DOC dynamics to seasonal hydrological changes. Unlike the process suggested above, there is no clear evidence in the studied riparian soil sequence that the annual cycle of rewetting and subsequent water saturation – as generally occurs in riparian soils – causes the progressive flushing of a single finite DOC pool of homogeneous composition that would have formed during the dry season. We observe that the labile DOC accumulated during the summer dry season can be quickly flushed and replaced by a more humic DOC. Instead of decreasing, as expected in the flushing scenario, the concentration of this DOC may increase depending on the redox status of the soil.

3.4.3 Impact of Seasonality of Soil Processes on Stream DOC Export

Previous studies have suggested that shifts in water source and water flow path are the primary factors driving temporal changes of DOC concentration in streams draining rain-dominated catchments (Hood et al., 2006; McGlynn and McDonnell, 2003a; Inamdar et al., 2006). In streams draining snowmelt catchments, these temporal changes are driven by the limited size of the soil DOC pool (Hornberger et al., 1994; Boyer et al., 1996, 1997). However, this does not necessarily mean that all DOC sources in rain-dominated catchments behave as a near-infinite shallow DOC-source pool (McGlynn and McDonnell, 2003a; Pacific et al., 2010). In fact, Sanderman et al. (2009) recently provided evidence of seasonal flushing of the DOC-source pool on most of the hillslope domain of a small grassland catchment in California. These authors found that hillslope flushing was accompanied by changes in the chemistry of the DOC as function of the age of the SOM, and that the situation in the hillslope was different from the riparian soils of this catchment, which behaved as a

near-infinite shallow DOC source. Results from the present study also point to a contrasted behaviour of the riparian and hillslope DOC pools. Evidence for a depletion of the hillslope DOC pool in the Kervidy-Naizin catchment is provided by comparing the time-evolution of $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values in the redoxic horizon during hydrological period B1 with variations in the upland water-table level (Fig. 3.8). The progressive decrease of $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values provides evidence that the decreasing proportion of upland-derived DOC in the wetland redoxic horizon during hydrological period B1 is due to declining inputs from the hillslope (with high $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values; see Fig. 3.7), as the water table remains consistently high in the upland domains. This decrease of the external DOC flux while the hydraulic gradient remains high clearly indicates that the hydrological period B1 corresponds to a period of depletion or flushing of the upland DOC-source pool.

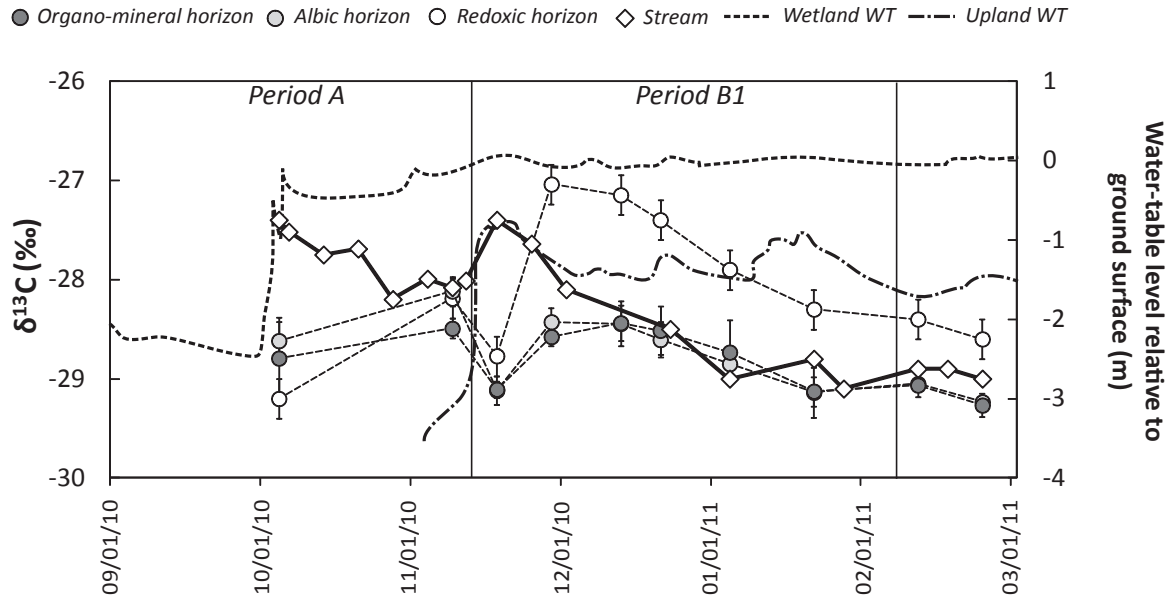


FIGURE 3.8 – Comparison of soil and stream water $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ trends at the transition between hydrological periods A and B (dashed vertical line). Hourly piezometric levels in wetland (PK1) and upland (PK4) domains are plotted in the background.

The input of hillslope DOC also affects the $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values of DOC in the uppermost soil horizons of the wetland domain (organo-mineral and albic horizons), but the impact is less marked, probably because of the combined effect of (i) a reduced isotopic difference between the DOC produced locally in these soil horizons and the external DOC produced in the upper soil horizons of the upland domains (see Fig. 3.7) and (ii) higher SOC concentrations in this part of the wetland soil profile. Interestingly, we note that the DOC

concentrations in the uppermost soil horizons of the wetland domain show little change between the flushing of the labile component, which occurs just before the beginning of the input of the hillslope DOC component ($18.0 \pm 0.4 \text{ mg L}^{-1}$; $n=7$) into the wetland soil horizons, and the apparent end of this input, as indicated by the isotopic data (see Fig. 3.6). The cessation of this external input takes place just before the beginning of the Fe(II) release ($14.8 \pm 2.9 \text{ mg L}^{-1}$; $n=7$). Thus, unlike the hillslope domain, the seasonal depletion of the DOC-pool is moderate in the wetland domain, suggesting in turn that the wetland domain itself behaves as a near-infinite DOC-source pool. This result suggests that, as in the grassland catchment studied by Sanderman et al. (2009), DOC export in the Kervidy-Naizin catchment is primarily transport-limited given the dominant role of shallow riparian DOC-sources in contributing the bulk of the annual DOC flux (see also Morel et al., 2009).

The seasonal flushing of the DOC source pool in the hillslope domains is manifest in the storm flow $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ record. In particular, the progressive decrease observed in the amplitude of variation of $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ during storm events during hydrological sub-period B1 and the progressive decrease of maximum storm $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ recorded during this period (Fig. 3.6), are both direct consequences of this flushing. Indeed, as the DOC-hillslope pool becomes depleted, the stream waters receive a decreasing proportion of DOC with hillslope-type isotopic signatures (i.e. strongly contrasted isotopic signature depending on the origin of the DOC in the soil profile coupled with high maximum $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values; see Fig. 3.7). The DOC entering the stream becomes progressively dominated by the wetland DOC-source pool, which leads logically to a decrease in the variability of $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values and the maximum $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values during storm flow. This is because $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values in wetland domains are consistently lower than in the hillslope domains and vary little with depth.

While the $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ record in the soil indicates a gap of about two weeks between the rise of the upland water table and activation of the upland DOC-source pool, we find that the stream isotopic data (positive shift in November 2010) reflect a closer synchronism between the two events (Fig. 3.8). One hypothesis is that the shorter response time recorded in the stream reflects the spatial discontinuity of the riparian domain, which is almost absent in the eastern part of the catchment (see Fig. 3.1). It is possible that the reduced lateral extent of the wetland domain in the eastern part of the catchment, which is due to steeper slopes, significantly decreases the subsurface travel time of the upland DOC

component. This would accelerate the transfer of part of this component, which could reach the stream before reaching the more remote parts of the wetland domain. Another possibility is the existence of a bypass of the wetland domains by overland flow originating from the upland domains. This hypothesis is not to be excluded insofar as the existence of such a hydrological component has already been demonstrated in this catchment (Durand and Torres, 1996).

Based on the high-frequency monitoring of streamflow and stream DOC concentrations, it is possible to calculate fairly accurately the amounts of DOC exported at the outlet of the Kervidy-Naizin catchment during each hydrological period. This provides quantitative estimates of the contribution of each period to the total DOC flux (Fig. 3.9). The total annual DOC flux is estimated at $13.0 \text{ kgC}^{-1} \text{ ha}^{-1}$, which is in the range of the DOC fluxes annually exported by temperate and boreal catchments (Hope et al., 1994). Interestingly, 77% of this flux is exported during hydrological period B1, although the soil DOC concentrations during this period are the lowest values for the entire monitored hydrological year. The second most important flux occurs during hydrological sub-period B2, representing 18% of the total annual DOC flux. On the contrary, fluxes exported during hydrological periods A and C are insignificant, representing only 4 and 1% of the total annual flux, respectively.

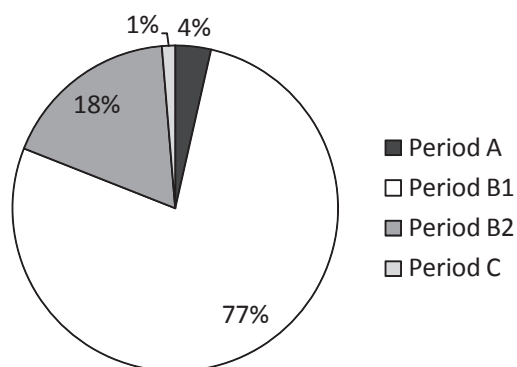


FIGURE 3.9 – Relative contribution of each of the four defined hydrological periods to the total flux of DOC exported by the Kervidy-Naizin stream during the study period.

These results clearly show that there is no direct correlation between DOC concentrations in soils and DOC fluxes in stream. The strongest evidence is provided by hydrological sub-period B2, during which DOC concentrations are very high in the upper organic-rich

soil horizons (up to $55 \text{ mgC}^{-1} \text{ L}^{-1}$; Fig. 3.3), even though they contribute only 18% of the total stream DOC flux. However, this decoupling is not surprising since the establishment of reducing conditions necessary to enhance the DOC concentration in these soils horizons requires the maintenance of low hydrological gradients in the upland domain. This implies, in turn, that reducing conditions can only develop during periods of relatively low stream flow. Reducing conditions are also favoured by the absence of any major rainfall events during the considered period, which strongly decreases the amount of DOC that can be transferred to the stream, as rainfall events are known to be the main periods during which soil DOC is exported to the stream (Hood et al., 2006; McGlynn and McDonnell, 2003a; Inamdar et al., 2006; Sandermann et al., 2009; Morel et al., 2009; Lambert et al., 2011). Besides, our results show that hydrological periods A and C, during which a low-SUVA labile DOC component is released from the soils, correspond to episodes of insignificant DOC export. Most of the annual flux (95%) takes place when the soil water is dominated by a more refractory high-SUVA DOC component (hydrological period B). The establishment of dry conditions, which appear necessary for the formation of this low-SUVA labile DOC component, can lead to high DOC concentrations in the stream waters, as, for example, during early autumn or/and late spring storm events (Fig. 3.6), but this component is not capable of supplying large DOC fluxes to the stream on an annual basis. This result is consistent with the apparent rapid flushing of this component from the soil during the post-summer water-table rise. In turn, this implies that wet conditions are not only required to create hydrologically favourable conditions for the export of soil DOC towards the stream, but also for soil bacteria to produce the large amounts of refractory DOC necessary to sustain the high winter and early spring DOC fluxes.

3.5 Conclusion

In the lowland headwater catchment studied here, the concentrations and chemistry of DOC in wetland soils show strong spatial and temporal variations on a seasonal scale. These variations arise from complex interactions between vertical variations in the physical properties of the soil profile and seasonal variations in the hydrological state of the catchment. A striking feature of this variability is the change observed in SUVA values between dry and wet periods, as well as the occurrence of a strong release of DOC following the establishment of Fe-reducing conditions in the uppermost part of the soil profile. We show that these features are consistent with the temporal changes in upland water-table level,

which are inferred from a comparison between hydrometric data and DOC parameters, as monitored at this study site on a seasonal scale.

Temporal variations in soil DOC concentration and chemistry reflect the combined influence of specific seasonal hydrological conditions and the succession of particular DOC production mechanisms and DOC pool-sources, whose activation is directly related to the seasonal succession of hydrological states. During dry periods of low water table-level in the upland domain, associated with low hydraulic gradients in the groundwater, soil water DOC appears to consist mainly of labile low-SUVA organic molecules. By contrast, more refractory high SUVA humic-like organic molecules dominate during periods of high water-table level and high hydraulic gradient in the upland domain. Changes in soil water DOC are also regulated on a seasonal scale by the progressive flushing of an upland-derived DOC component - also refractory in nature - which is rapidly depleted and exported to the stream due to the upland water-table rise and the establishment of a hydrological connection across the upland-wetland-stream continuum. The composition of the DOC entering the stream in this small lowland catchment developed on impervious substrates will depend on the timing of the flux within the annual hydrological cycle. However, we can predict that, on average, the refractory high-SUVA DOC component will be dominant on an annual basis, regardless of the inter-annual climatic variability. This is because such a component is the main DOC product in soils during periods of high hydraulic gradient, i.e. when most of the annual stream DOC flux is exported.

Chapitre 4

New insights in the use of carbon isotopes as tracers of DOC sources and DOC transport processes in headwater catchments

Ce chapitre est extrait d'un article soumis à Water Resources Research, Lambert T., Pierson-Wickmann A-C., Gruau G., Jaffrezic A., Petitjean P., Thibault J-N., and Jeanneau L., (2012b), New insights in the use of carbon isotopes as tracers of DOC sources and DOC transport processes in headwater catchments. Il est complété par une courte présentation en français des données acquises sur la composition isotopique des écoulements de surface de versant et les perspectives ouvertes en matières de traçage d'éléments autre que le carbone organique dissous.

Résumé L'analyse de la composition isotopique en carbone ($\delta^{13}\text{C}$) du carbone organique dissous (COD) lors des événements de crue peut s'avérer utile pour localiser les sources de COD dans les bassins versants et quantifier leur contribution relative au flux de COD du cours d'eau. Des suivis haute résolution ($<$ à une base horaire) des valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{COD}}$ ont été effectués durant six événements de crue successifs entre Novembre 2010 et Février 2011, dans un petit bassin versant situé à l'ouest de la France. Les résultats montrent une forte variabilité temporelle des valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{COD}}$ entre les crues, certaines étant caractérisées par de fortes variations (> 2 unités δ) tandis que d'autres montrent des variations modérées ou nulles. Sur la base de travaux précédents, nous montrons que cette variation temporelle des valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{COD}}$ lors des crues résulte de la transposition exacte des variations temporelles de $\delta^{13}\text{C}_{\text{COD}}$ observées dans les sols ripariens de ce bassin sur la même période. L'analyse des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$, en lien avec le suivi hydrologique du bassin et les résultats de décomposition de crue basés sur les concentrations en COD, SO_4 et NO_3 , montrent que i) plus de 80% du flux de COD exporté provient des horizons superficiels des sols du domaine de bas-fond et que ii) les flux de COD provenant de ces sols sont composés à la fois de COD issu des sols ripariens eux-mêmes mais aussi des sols de bas de versant. La contribution des sols de versant au flux de COD exporté par le cours d'eau diminue d'environ 40% en début de la période de hautes eaux à moins de 10% au fur et à mesure de l'avancement dans le cycle hydrologique. De façon générale, les sols de versant peuvent contribuer de façon significative à l'exportation du COD par les cours d'eau mais agissent comme un réservoir de taille limitée, au contraire des sols du domaine de zone humide qui se comportent comme un réservoir illimité. À travers cette étude, nous montrons que le $\delta^{13}\text{C}_{\text{COD}}$ est un outil extrêmement puissant pour tracer les sources de COD, les mécanismes de transfert du COD dans les bassins versants élémentaires et quantifier les contributions relatives des différents réservoirs.

Abstract Monitoring the isotopic composition ($\delta^{13}\text{C}_{\text{COD}}$) of dissolved organic carbon (DOC) during flood events may be helpful to locate DOC sources in catchments and quantify their relative contribution to DOC stream flux. High resolution ($<$ hourly basis) $\delta^{13}\text{C}_{\text{COD}}$ data were obtained on six successive storm events occurring during the high flow period in a small headwater catchment from western France. Intra-storm $\delta^{13}\text{C}_{\text{COD}}$ values exhibited a strong temporal variability, some storms showing strongly variable $\delta^{13}\text{C}$ values (> 2 $\delta^{13}\text{C}$ units), while others showed very restricted variations. In fact, the range of intra-storm $\delta^{13}\text{C}$ values was the exact transposition of the temporal and spatial variation in $\delta^{13}\text{C}_{\text{COD}}$ observed in the riparian soils during the same period. Using $\delta^{13}\text{C}$ data in conjunction with hydrometric monitoring and end-member mixing approach, we show that i) $> 80\%$ of the stream DOC flux flowed through the most superficial soil horizons of the riparian domain and ii) this soil DOC flux was comprised of DOC coming ultimately from both riparian and upland domains. Based on its $\delta^{13}\text{C}$ fingerprints, we found that upland contribution decreased from ca. 40% of stream DOC flux at the beginning of the high-flow period to $<10\%$ latter in the hydrological cycle. Overall, upland domains contribute significantly for stream DOC export, but act as a size-limited reservoir whereas soils in the wetland domains act as a near-infinite reservoir. Through this study, we show that the $\delta^{13}\text{C}_{\text{COD}}$ is an extremely powerful tool for tracing DOC sources, DOC transport mechanisms in headwater catchments and quantification of each reservoir.

4.1 Introduction

Despite the significant importance of dissolved organic carbon (DOC) in aquatic ecosystems, the processes controlling DOC delivery to stream waters at the catchment scale are still poorly understood, in particular with regards to the controls on and the variability of DOC flushing at the riparian and upland scales (van Verseveld et al., 2008; Pacific et al., 2010; Laudon et al., 2011). In headwater catchments, stream DOC export is mainly controlled by allochthonous inputs (Boyer et al., 1996, 1997; Aitkenhead et al., 1999; Billet et al., 2006), with most of the export occurring during snowmelt or rainfall-induced storm events (Hinton et al., 1997; Laudon et al., 2004; Inamdar et al., 2006; Dalzell et al., 2007; Raymond and Sayers, 2010). In upland snow-dominated catchment, stream DOC concentrations are commonly found to peak on the rising limb of the hydrograph, prior to peak discharge, followed by a quick decrease in concentrations as snowmelt continued (i.e. Hornberger et al., 1994; Boyer et al., 1997). The resulting hysteresis relationship between stream water discharge and stream DOC concentration has been used to suggest that i) riparian zones close to the stream network are the dominant DOC sources at the catchment scale and ii) the DOC transfer mechanism can be viewed as the flushing of a size-limited DOC pool located in these zones, this flushing being triggered by the rise of the water table that the snow melting process induces (Hornberger et al., 1994; Boyer et al., 1996). Similar hysteresis were observed in streams draining rain-dominated catchments (e.g. Hood et al., 2006; Inamdar and Mitchell, 2006; Inamdar et al., 2006) with, however, the emergence of an alternative interpretation in which the hysteresis between stream water discharge and stream DOC concentration would not be due to a size limitation effect of the DOC riparian reservoir, but to the existence of a range of DOC export dynamics across riparian and upland landscape settings (Sanderman et al., 2009; Pacific et al., 2010). According to this alternative interpretation, the DOC flushing process would also affect upland soils, the latter, rather than the riparian soils, becoming DOC production-limited with the advance of the hydrologic year, which would lead to the observed hysteresis between stream water discharge and stream DOC. To date, however, little direct evidence of involvement of such an upland, DOC-limited reservoir to the DOC budget of streams draining rain-dominated catchments has been provided, and this alternative interpretation thus remains a controversial issue.

One way to progress as regard to this issue would be to dispose of an absolute tracer able to distinguish between riparian-born DOC and upland born-DOC, and to monitor

this tracer during one or more storm events, in connection with stream discharge and groundwater depth monitoring. Many of the chemical characteristics of dissolved organic matter (DOM) are expected to show spatial variations (e.g. Sanderman et al., 2008, 2009), with the results that these characteristics represent potentially useful tracers of spatial changes of DOC sources in streams. Among the different potential tracers, the $\delta^{13}\text{C}$ value appears particularly promising. Indeed, distinctively different carbon isotope signatures can be expected for uplands and adjacent wetlands because in the aerobic environment of the uplands, oxidative processes dominate during the decomposition of plant material. Due to isotopic fractionation during extensive aerobic decomposition, residues are increasingly enriched in the heavier isotope (^{13}C) as the lighter ^{12}C will preferentially be involved in decomposition reactions (e.g. Wynn et al, 2006). In contrast, wetlands are characterized by anoxic conditions. The lack of oxygen results in an incomplete decomposition of organic material by anaerobic bacteria. Carbon compounds are preserved to a higher degree and keep their original (plant) isotopic signature. Therefore, the $\delta^{13}\text{C}$ values of soil organic matter (SOM) in wetland soils can be supposed to be lighter than those of upland soils. Knowing that changes in the isotopic composition of soil organic matter are fully transmitted to soil DOC (Ziegler and Brisco, 2004; Amiotte-Suchet et al., 2007; Sanderman et al, 2009; Lambert et al., 2011), we deduce that the predicted spatial variation of $\delta^{13}\text{C}$ values for SOM should also apply to DOC, thus allowing $\delta^{13}\text{C}$ values to distinguish between upland and wetland DOC sources.

However, this use of carbon isotopes might not be a trivial task. Several pitfalls exist. Firstly, the isotopic composition of SOM also varies with depth in soil profile (Wynn et al, 2006; Boström et al., 2007; Sanderman et al, 2009; Lambert et al., 2011), in a direction and a magnitude comparable to that expected between wetland and upland domains. Thus, the $\delta^{13}\text{C}$ value one expects to be characteristic of upland DOC will be possibly confused with the isotopic signature of deep, wetland DOC. Secondly, the isotopic composition of DOC may undergo seasonal variations due to changes in DOC sources and DOC production mechanisms. For example, the release of a microbial DOC component which has been advocated to explain DOC peaks in wetland soils after dry summer [Kalbitz et al, 2000], could temporarily raise the $\delta^{13}\text{C}$ values of the DOC by the fact that soil micro-organisms used to be enriched in the heavier ^{13}C isotope (Potthoff et al., 2003; Schwartz et al., 2007). Finally and most importantly, to be delivered to the stream, the upland DOC compartment must be transported throughout the riparian domains as these domains occupy an

interface position between streams and upland zones. Consequently, isotopic mixing between wetland-born and upland-born DOC are expected to occur in these domains which could scramble the isotopic signal. These latter two complications – namely, existence of i) possible seasonal variations in the isotopic composition of DOC sources, and ii) mixing of wetland and upland DOC in the riparian zones – have been recently highlighted in a small, lowland agricultural catchment located in western France (so-called Kervidy-Naizin catchment), in which the isotopic composition of riparian DOC was measured at a high frequency (bi-weekly) during one entire hydrologic year. (Lambert et al., submitted). The results showed that the combination of both processes (DOC source changes and DOC source mixing), led to a strong vertical and temporal variability of the isotopic composition of the riparian DOC, with in particular a strong vertical differentiation of the $\delta^{13}\text{C}$ values which was shown to occur with the rise of the upland groundwater flux (Lambert et al., submitted).

In this study, we seek to investigate how this spatial and temporal isotopic variability of soil DOC is passed to the stream. For this purpose, we analyzed DOC concentrations and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values on an <hourly basis during 6 successive storm events that occurred in the Kervidy-Naizin catchment during the same period than that during which the above-described spatial and temporal variability of wetland $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values was highlighted. We combined these measurements with high-frequency hydrometric data (groundwater depth and stream water discharge), and with NO_3 and SO_4 concentration measurements which we used, along with DOC concentration data, to decompose water fluxes using the end-member mixing approach (EMMA). Using this database, we want to address three questions :

1. What constrains does the monitoring of $\delta^{13}\text{C}$ variations during successive storm events put on the spatial location of DOC sources and on the nature of DOC transport mechanisms in this catchment ?
2. What is the proportion of upland DOC in the stream during storm events and how does this proportion evolve in relation with the succession of storm events ?
3. Can the carbon isotope tool become a robust and universal tool, suitable to locate DOC sources in landscapes, and what are the prerequisite conditions for it to be so ?

4.2 Materials and methods

4.2.1 Pedologic and Hydrologic Context

The study Kervidy-Naizin catchment is a 4.9 km² lowland catchment located in central Brittany, western France (Fig. 4.1). This experimental catchment is particularly suitable to answer the questions posed in this study for two reasons. Firstly, it is part of a long-term monitoring research program aimed at understanding the impact of agricultural intensification on water pathways and water quality as part of the French network of Environmental Research Observatories (ORE), and has been already the subject of numerous hydrological and biogeochemical studies (Mérot et al., 1995; Durand and Torres, 1996; Crave and Gascuel-Odoux, 1997; Curmi et al., 1998; Dia et al., 2000; Molénat et al., 2002, 2008; Morel et al., 2009; Lambert et al., 2011). In particular, the detail study of nitrate transfer on this site has led to a good knowledge of water pathways during storm events (Merot et al., 1995; Durand and Torres, 1996). Secondly, the processes governing the production and transfer of DOC in this catchment have already been the subject of several studies (Morel et al., 2009; Lambert et al., 2011), providing a valuable foundation for the present study.

The Kervidy-Naizin catchment has a temperate, oceanic climate. Mean annual (1993-2011) precipitation and mean annual runoff are 814 mm and 328 mm, respectively, the mean annual temperature averaging 10.7°C. Rainfall events rarely exceed 20 mm per day, and 80% of rainfall events have intensity less than 4 mm per hour. High flow period generally lasts from December to April with maximum discharges (1000-1200 L s⁻¹) occurring during February-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. 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 80 mg L⁻¹ NO₃ (Molenat et al., 2002).

Elevation ranges between 93 and 135 m above the sea level, with gentle slope gradients of less than 5%. The bedrock is made up of fissured and fractured Brioverian schists and is covered by an unconsolidated weathered layer whose thickness ranges from a few meters to 30 m depending on the position in the catchment. Soils at Kervidy-Naizin are silty loams, with depths ranging from 0.5 to 1.5 m, and are classified as Luvisols. Typically, the soil system can be divided in two domains : (i) an upland domain composed of well-drained soils (average saturated hydraulic conductivity of 10⁻⁵ m s⁻¹), and (ii) a riparian, wetland

4.2. Materials and methods

domain consisting of highly hydromorphic soils (average saturated hydraulic conductivity of 10^{-6} m s^{-1}). Soils in the latter domain are multilayered consisting of an upper, 10 cm thick organo-mineral horizon, overlying a 20 cm thick albic horizon, itself overlying a >50 cm thick redoxic horizon (Curmi et al., 1998).

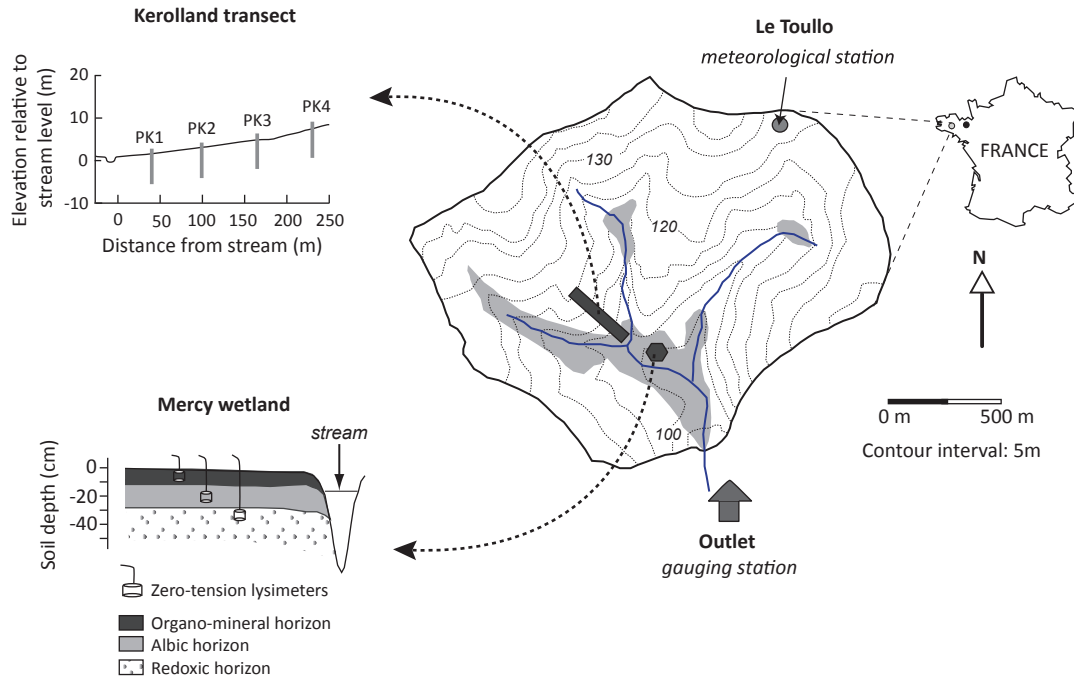


FIGURE 4.1 – Location and geomorphic map of the Kervidy-Naizin experimental catchment (Brittany, France). Also shown are the sites where the instruments used in this study are installed. Grey areas located along the stream channel network indicate the maximum extension of the area of interaction between the organo-mineral horizon of the soils and the upper layer of the groundwater. The sketch in the lower left corner of the figure locates the position of the soil water samples previously analyzed and discussed by Lambert et al (submitted).

The aquifer in the Kervidy-Naizin catchment consists mainly of the unconsolidated weathered bedrock, the deeper fresh bedrock, though locally fractured, being generally considered impermeable. In this aquifer, the groundwater flows from upland down to bottom land all the year round and feeds the stream. Along hillslopes, the water table depth is typically 0-10 m and increases uphill (Fig. 4.1). In bottom land areas, the water table is near the soil surface during the wet season and the uppermost layer of the groundwater thus flows through the uppermost, organic-rich horizon of the soils during this season. The surface area of this domain of interaction between the organic-rich part of the soils and the groundwater flow depends strongly on the hydroclimatic conditions. During dry hydrologic years, it may be restricted to the riparian, wetland domains representing less than 5% of the total catchment area. During wet hydrological years, the upper limit moves upwards

in the hillslopes, and the surface area of this domain may increase up to 20% of the total catchment surface area (Crave and Gascuel-Oudou, 1997).

Nitrate provides an efficient tool to determine hydrologic and hydrochemical dynamics in this catchment. Using nitrate concentrations, previous investigations have shown that the Kervidy-Naizin catchment displays three hydrologic and hydrochemical states during the water year (Molenat et al., 2008). After the dry summer, the water table starts to rise. During this rise, a period occurs where the water table is very shallow in the riparian domain but is still deep in the upland domain. Water movements in soils of the riparian domain are essentially vertical during this period where the hydraulic gradient and groundwater flow from the upland domain are low. The upland groundwater being the main nitrate reservoir at the catchment scale, nitrate concentrations are low in the stream during this period, the latter being fed essentially by low- NO_3 , riparian groundwater. As soon as the groundwater table rises in upland domains in response to increasing precipitations, the hydrology changes and turns to be typical of the variable source-area catchment hydrology with shallow groundwater. The surface area where the groundwater interacts with organic-rich soil horizons extends uphill. During this period, upland groundwater constitutes the main contribution to base flow and to the stream nitrate export. In late spring and summer, upland groundwater flow decreases progressively and the control on nitrate and exportation shift to the bottomland hydrological processes.

Using nitrate concentrations along with other solute concentrations (Cl, DOC, SO_4), previous works evidenced contribution of four types of water to storm flow in this catchment, namely (i) DOC-rich, riparian wetland soil water (between 0 and 30 cm), (ii) NO_3 -rich upland shallow groundwater (between 0.3 and 6 m), (iii) deep (>6 m, fresh bedrock) groundwater and (iv) rainwater (Mérot et al., 1995; Durand and Torres, 1996; Molénat et al., 2002; Morel et al., 2009). The difference between upland NO_3 -rich upland shallow groundwater and deep groundwater is that the latter comes from fractured unweathered bedrock containing pyrite, thus giving to this water a distinct low NO_3 and high SO_4 signature.

4.2.2 Previous Isotopic Data

Soil organic carbon (SOC) contents show two well-marked gradients in the Kervidy-Naizin catchment (Morel et al., 2009) : (i) a rapid and strong decrease with depth (e.g. from 6.6% at 0–10 cm depth to 0.1% at 80–100 cm depth, in riparian wetland soils close

to the stream network), and (ii) a progressive decline with increasing distance to the stream network (i.e. from 4.4‰ at 0–10 cm close to the stream down to 0.9‰ at 0–10 cm, 400 m away from the stream). The stable carbon isotopic composition of SOC ($\delta^{13}\text{C}_{\text{SOC}}$) also exhibits vertical and horizontal gradients (Lambert et al., 2011; Fig. 4.2a). Indeed, SOC from the upper soil layer (0–10 cm) show lighter $\delta^{13}\text{C}_{\text{SOC}}$ values than SOC from deeper horizon (50–60 cm), the shift progressively increasing from the wetland areas (1‰ unit) to the hillslope domains (3.5‰ units). Overall, SOC from the riparian, wetland domain exhibits lighter $\delta^{13}\text{C}_{\text{SOC}}$ values (from -29.8‰ and -28.9‰) than SOC from hillslope domains (from -27.0‰ and -23.5‰; Fig. 4.2a). This lateral isotopic gradient provides the basis for using the Kervidy-Naizin site to investigate the relationships between changes in DOC dynamics and DOC composition in the stream and possible changes in DOC sources in the landscape.

As pointed out in introduction, previous worked evidenced a strong spatial and temporal variations in $\delta^{13}\text{C}$ values of the DOC in soils of the wetland domain of the study catchment (Mercy wetland site; see Fig. 4.1). Three periods were recognized based on the comparison of the $\delta^{13}\text{C}$ values and of the hydrological status of the catchment, namely (see Lambert et al., submitted) : (i) a first period in phase with the period of water table rise in the riparian wetland domain after the dry summer (so-called hydrological period A) where the $\delta^{13}\text{C}$ values of the DOC in the organo-mineral, albic and redoxic horizons were comparable each other, in the range -29.5 to -28.5‰ (Fig. 4.2b); (ii) a second period starting with the rise of the water table in the upland domain and extending till the beginning of its drawdown back into the deeper soil horizons (so-called hydrological period B); during this period, an isotopic differentiation of progressively decreasing amplitude was observed between the lower redoxic horizon and the upper organo-mineral and albic horizons, the $\delta^{13}\text{C}$ value of the DOC in the latter two horizons being lower than that of the DOC in the deeper redoxic horizon; finally (iii) a third period corresponding to the progressive draw-down of the water table and progressive drying of the riparian soils (so-called hydrological period C) during which the $\delta^{13}\text{C}$ value of the DOC became again homogeneous at the scale of the soil profile. As shown by Lambert et al. (submitted), the vertical differentiation of $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values occurring during hydrological period B in the wetland soils of the Kervidy-Naizin catchment provides evidence for the input in these soils of an isotopically lighter DOC component coming from higher up in the catchment (Fig. 4.2b).

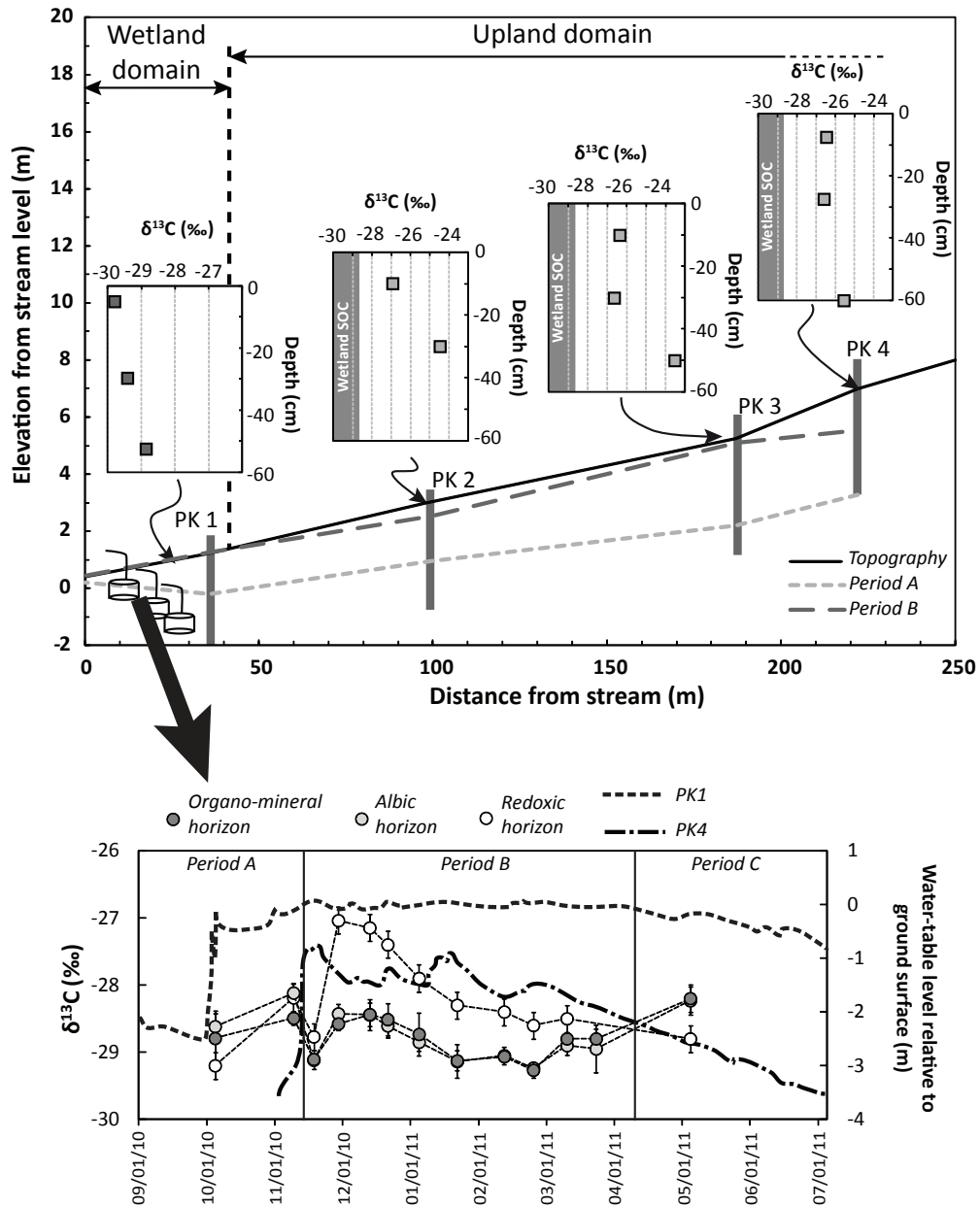


FIGURE 4.2 – Sketch illustrating (a) variations of the soil organic carbon isotopic composition from the riparian wetland domain to the hillslope domains of the Kervidy-Naizin catchment and (b) seasonal variations of the $\delta^{13}\text{C}$ value of the DOC in the riparian wetland soils in phase with water table movements. Also shown are average measured water table depths during hydrological period A and B, illustrating upwards migration of shallow groundwater flow into the organic-rich horizons of upland soils with high $\delta^{13}\text{C}$ values during hydrological period B (arrows). Data source : Lambert et al (2011 ; submitted)

4.2.3 Field Instrumentation and Water Sampling

Six storm events were sampled between November 11, 2010 and February 19, 2011, i.e. during a time interval corresponding to the end of hydrological period A and to the first half

of hydrological period B. Stream discharge was recorded every minute with an automatic gauge station located at the outlet of the catchment. The beginning and the end of a flood are determined respectively by an increase and a decrease of the stream discharge of $> 1 \text{ L s}^{-1}$ in 10 min at the stage recorder. With this method, storm flow generally ends up prior to the return to “purely” base flow conditions as regard DOC concentrations, implying that some of the data hereafter referred to as “base-flow” DOC data could in fact correspond to “storm flow” conditions corresponding to the receding limb of the storm hydrograph. Streamwater samples were collected using a refrigerated (4°C) automatic sampler (Sigma 900 Max) installed in a technical hut located at the outlet of the catchment (see Fig. 4.1). Sampling frequency during the monitored storm events varied from one sample every 30 min to one sample every hour, depending on the hydrograph variations. Base-flow waters between each storm event were collected manually on a daily basis (5 p.m.).

Water table is continuously monitored (15 min frequency) on the Kervidy-Naizin catchment using pressure captors in piezometers (PK1 to PK4) set along a 600-m long transect extending from the Mercy wetland site where the above presented isotopic data were obtained and the plateau domains of the catchment (Kerroland transect; see Fig. 4.1). Rainfall amounts are also continuously monitored on an hourly interval basis using a weather station located ca. 300 m away from the catchment outlet.

4.2.4 Analytical Procedures

All water samples were collected in pre-cleaned acid-washed polyethylene bottles, kept at 4°C , and then transported in the dark to the laboratory for filtration. Filtration were performed successively to $<0.7 \mu\text{m}$ using GF/F filters, then to $<0.2 \mu\text{m}$ using cellulose acetate filters 5millipore, Millex-GV). Base-flow samples were filtered directly on site, immediately after water sampling. All filters were cleaned twice before use : first with 200 mL of deionised water ; then with a few mL of the sample itself.

Dissolved organic carbon concentrations were determined using a Shimadzu TOC 5050 A total carbon analyser. Accuracy on DOC measurements is $\pm 5\%$, based on repeated measurements of standard solutions (K-phtalate). Major anions (Cl^{-} , NO_3^{-} and SO_4^{-}) were measured by ion chromatography (Dionex, model X120), with an accuracy of $\pm 2.5\%$.

The $\delta^{13}\text{C}$ value of DOC ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$) was determined by isotope ratio mass spectrometry at the Stable Isotope Laboratory of the PEGASE Joint Research Unit of the INRA in Saint-Gilles (France). Filtered water samples were first acidified by adding 1 mL of 1N

HCl to remove all traces of inorganic carbon, and then frozen and freeze-dried. Isotopic measurements were performed using an elemental analyzer (EA-CE 1500 NA, Carlo Erba) coupled with an isotope ratio mass spectrometer (IRMS) (VG Isoprime). Tin capsules were used for sample loading. The $\delta^{13}\text{C}$ values are reported relative to the Pee Dee Belemnite (V-PDB) (Rstandard) Vienna international standard, as follows :

$$\delta^{13}\text{C} (\text{‰}) = \left(\frac{R_{\text{sample}}}{R_{\text{standard}}} - 1 \right) \times 1000$$

where

$$R = \frac{{}^{13}\text{C}}{{}^{12}\text{C}}$$

International standards were also measured : (i) USGS 24 ($\delta^{13}\text{C} = -16.5 \pm 0.1\text{‰}$) and (ii) ANU sucrose ($\delta^{13}\text{C} = -10.5 \pm 0.1\text{‰}$). The accuracy on $\delta^{13}\text{C}$ values measured on both water and soil samples is estimated as better than $\pm 0.2\text{‰}$, based on repeated measurements.

4.2.5 End-Member Mixing Approach (EMMA)

The use of the end-member mixing approach (EMMA) to evaluate the relative contribution of water from different origin to stream discharge is a well-known, widely used method in catchment hydrological studies (Christophersen et al., 1990; Durand and Torres, 1996; Hinton et al., 1998; Katsuyama et al., 2001; Inamdar et al., 2006; Inamdar and Mitchell, 2006; Morel et al., 2009). This approach, which is based on a simple conservative mixing model where the streamwater is regarded as a mixture of water components coming from different end-members or water reservoirs having contrasted chemical compositions, has already been successfully used in the Kervidy-Naizin catchment for stormflow decomposition. In particular, Morel et al. (2009) used the EMMA approach to decompose eight storm events occurring in this catchment between February and March 2006. Since four end-members are assumed to contribute to storm flow in this catchment (see above), three chemical tracers are required to perform the mixing analysis. In this study, we used the same tracers as those used by Morel et al. (2009), namely DOC, SO_4 and NO_3 . The composition of rain water and deep groundwater being temporarily very stable in this catchment, we used the same concentration as those used by these authors (op. cit.) for these two end-members. For the other two end-members – namely, DOC-rich, shallow riparian soil water and NO_3 rich, shallow upland groundwater – temporal variations were taken into account by considering chemical data obtained during the course of the study by Lambert

et al. (submitted).

4.3 Results

4.3.1 Hydrology

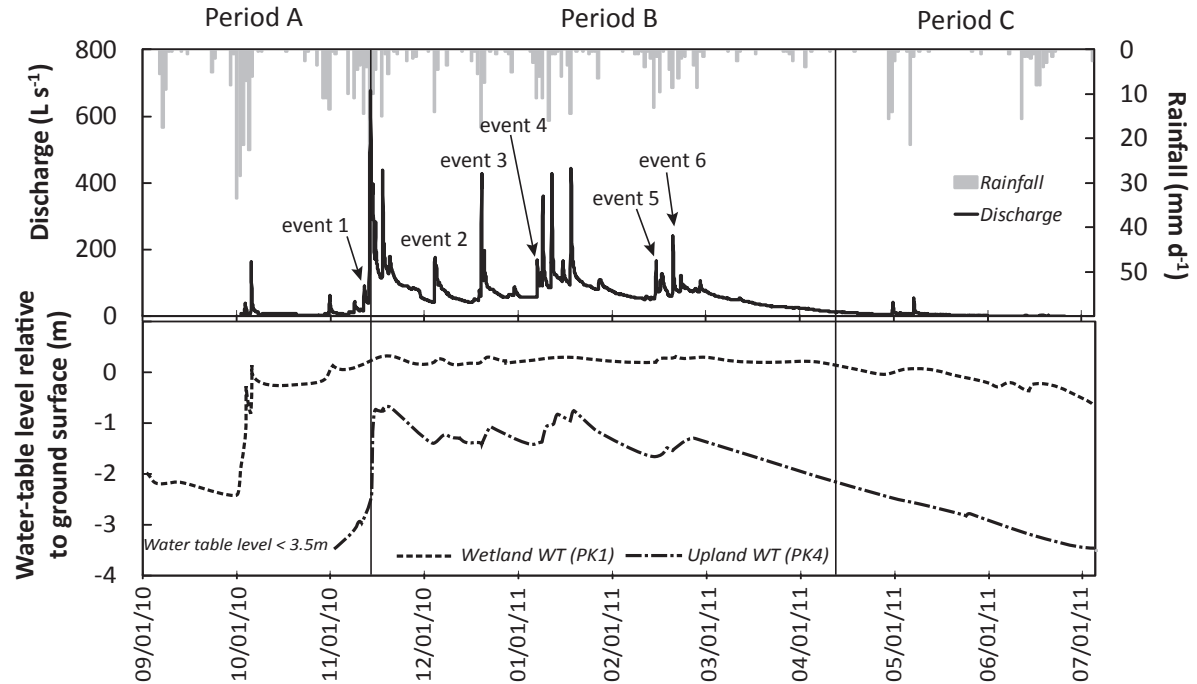


FIGURE 4.3 – Comparison between rainfall, stream discharge and water table dynamics during the investigated periods. Monitored storm events are indicated by numbers.

The first three months of hydrological year 2010-2011 (i.e. from September to November 2010) were quite wet, with a total amount of 356 mm vs. 251 mm on average for the same period during the last 10 years. The important rainfall events that occurred at the beginning of October 2010 caused the rise of the water table in the riparian domain (PK1 piezometer ; see Fig. 4.3), which marked the beginning of hydrological period A. Hydrological period B started on November 13, 2010, when a 50 mm rainfall event caused the rise of the water table in the upland domains (PK4 piezometer ; see Fig. 4.3). This period of high upland groundwater flow ended in April 2011, when the water table started to drawdown in the riparian domain (beginning of hydrological period C ; see Fig. 4.3). As can be seen, the Kervidy-Naizin catchment reacts quickly to rainfall, with most storm water being discharge within a day after the rainfall events (Fig. 4.3). The six studied storm events, numbered from 1 to 6 in the following, all took place during hydrological period B, except storm

4.3. Results

event N°1 which occurred during hydrological period A. Peak discharge values were low to moderate for all events (90 to 170 L s⁻¹), except for storm event N°3 whose peak discharge reached 430 L s⁻¹.

Figure 4.4 shows the water table fluctuations in details during the six storm events at two different locations : (i) in the riparian domain (pK1 piezometer) and (ii) 190 m uphill in the transition zone between hydromorphic and well-drained soils (see Fig. 4.2). The figure shows that the water table, both in the riparian and uphill domains, reacted quickly to rainfall as did the stream discharge. It also shows that the hydraulic gradient between riparian and hillslope domains remained identical from storm events N° 2 to 6, the water table staying in the three cases within the first fifteen centimeters of the soil profile in the hillslope domain (Fig. 4.4).

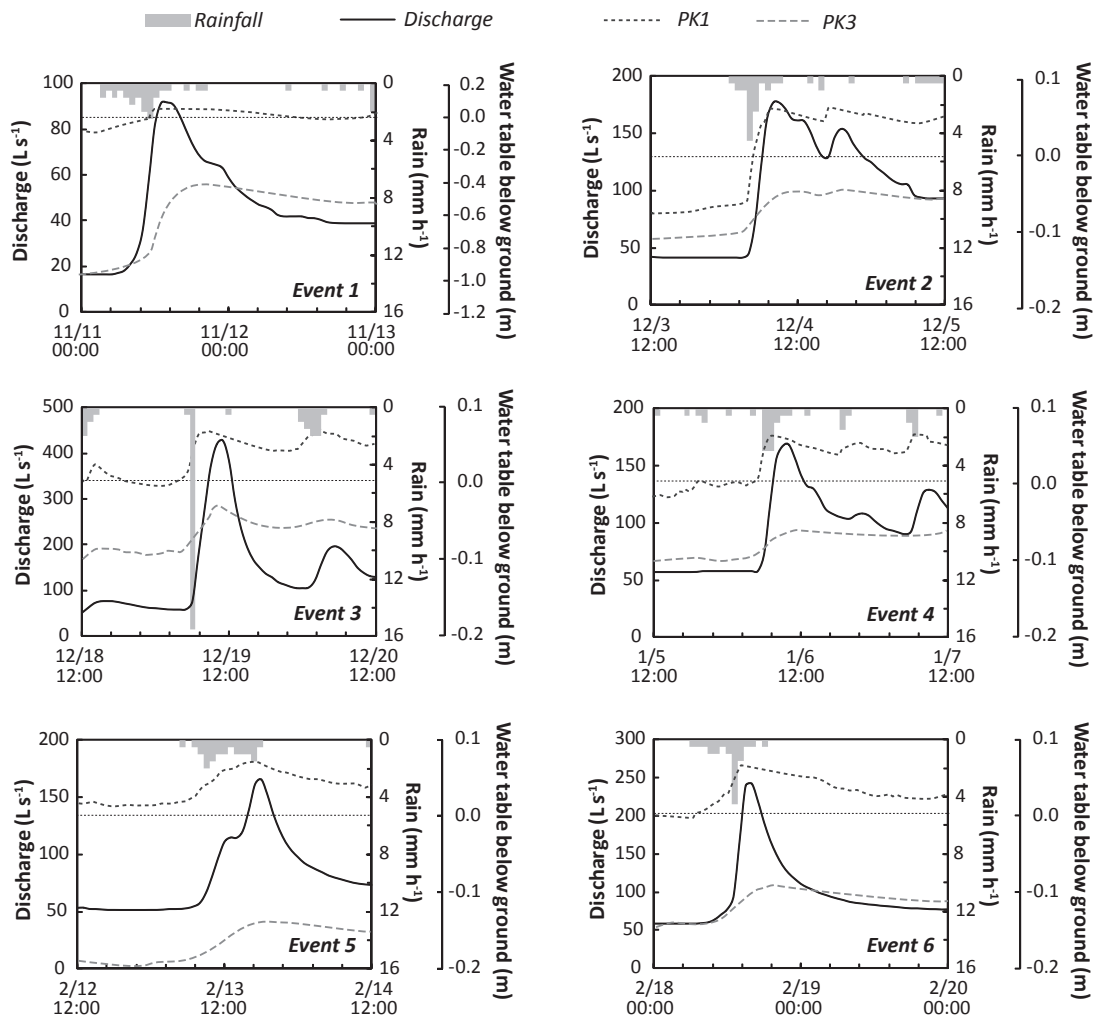


FIGURE 4.4 – Change in stream discharge and water table depth during investigated storm events.

4.3.2 Concentration Data

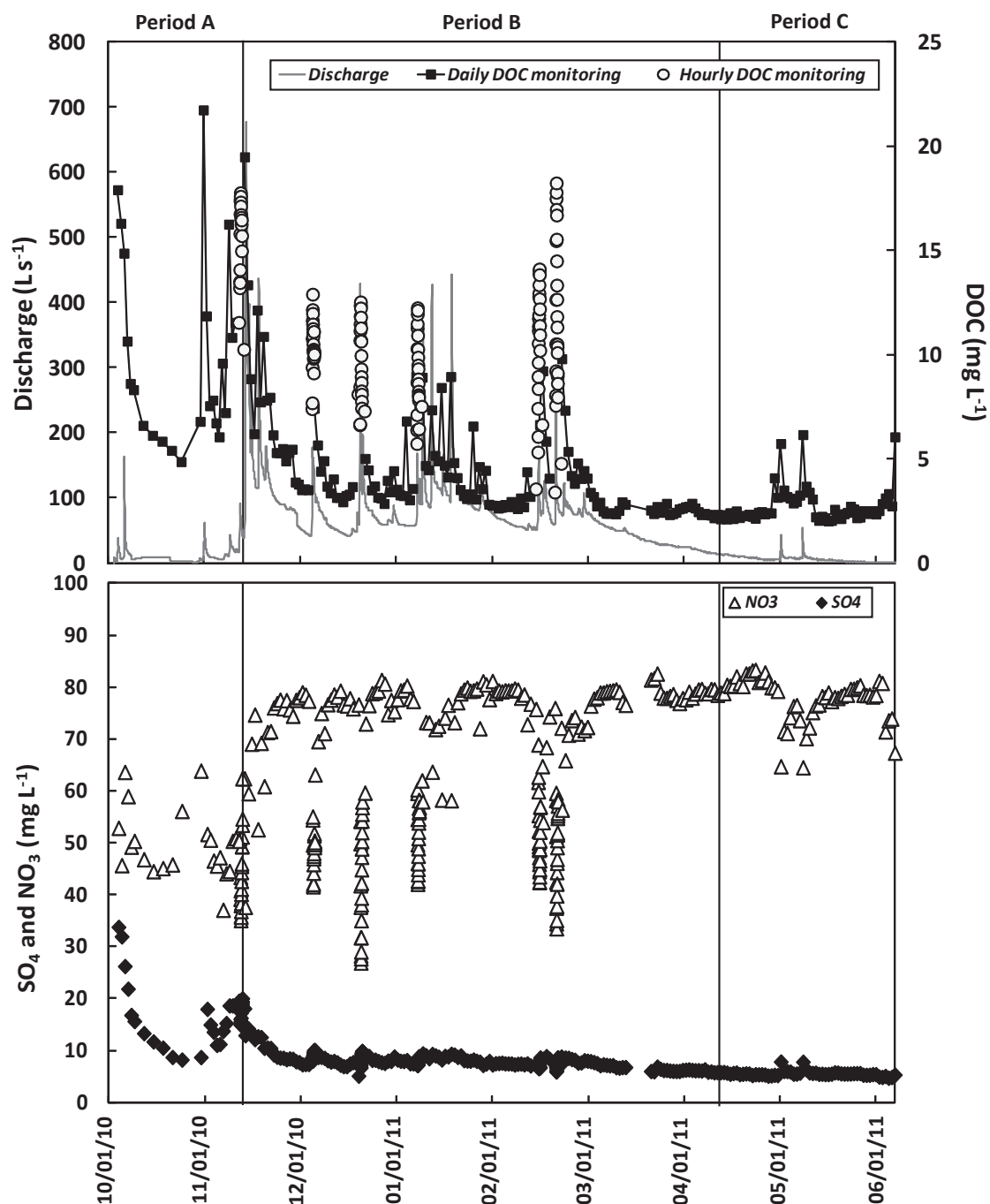


FIGURE 4.5 – Temporal variations in daily stream discharge and in-stream dissolved organic carbon concentrations (a) and nitrate and sulphate concentrations (b) at the catchment outlet during the study period.

Dissolved organic carbon concentrations in the stream varied from 2.5 to 21.5 mg L^{-1} during the study period (Fig. 4.5a). Maximum concentrations were reached during storm

events whereas minimum concentrations occurred during inter-storm periods. There is a marked difference between the daily regular monitoring of the stream DOC and the 30-min to hourly monitoring performed during the storm events, the latter showing generally much higher concentrations than the former. This is due to the rapid response of the catchment to rainfalls which implies a very high frequency monitoring to catch the dynamics of DOC during storm events. The DOC vs. discharge relationships showed a slight anti-clockwise hysteresis, with higher DOC concentrations on the descending limb of the hydrograph as compared with the ascending limb (Fig. 4.6), a feature which was already apparent in the 8 storm events monitored in 2006 by Morel et al. (2009). As pointed out by these authors, this indicates that water entering the stream during the early part of the storm had lower DOC concentrations than water entering the stream after the peak discharge.

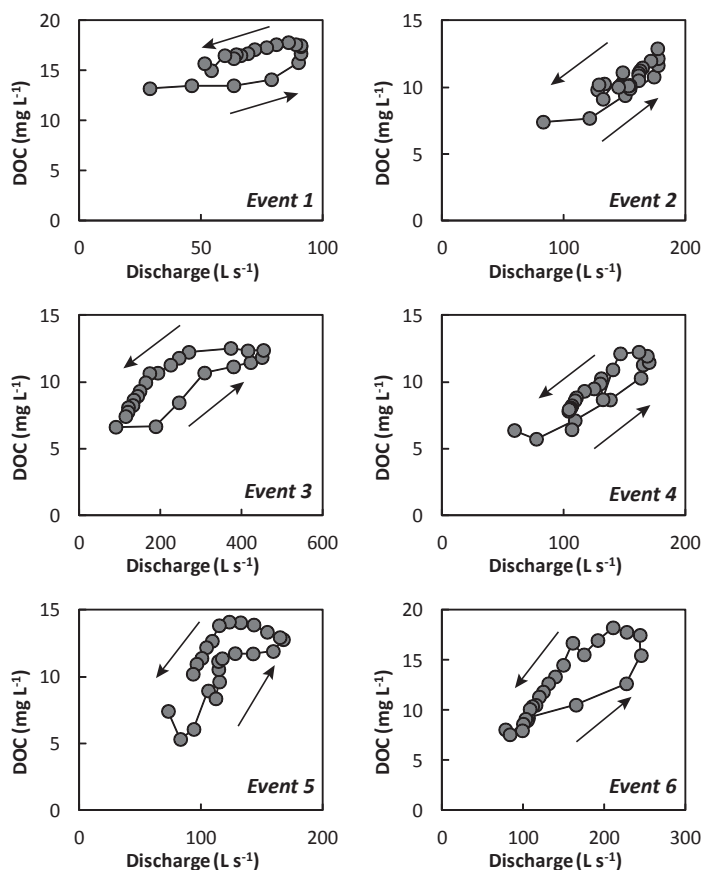


FIGURE 4.6 – Discharge versus dissolved organic concentrations showing hysteresis patterns (arrows indicate chronology) for the six investigated storm events.

Chemiographs representing the temporal variations of in-stream NO₃ and SO₄ concentrations show that NO₃ concentrations are inversely correlated with discharge, while SO₄

concentrations are positively correlated (Fig. 4.5b). There is a marked temporal evolution of SO_4 concentrations whose concentrations in the stream regularly decreases, which is accompanied by a decrease of the concentration variations during storm events. For NO_3 , concentrations were lower during hydrological period A than during hydrological periods B and C, the concentrations recovered after the rainfall has ceased being generally identical to pre-storm concentrations, two results consistent with previous studies of nitrate dynamics in this catchment (i.e. Molenat et al., 2008).

4.3.3 Isotopic Data

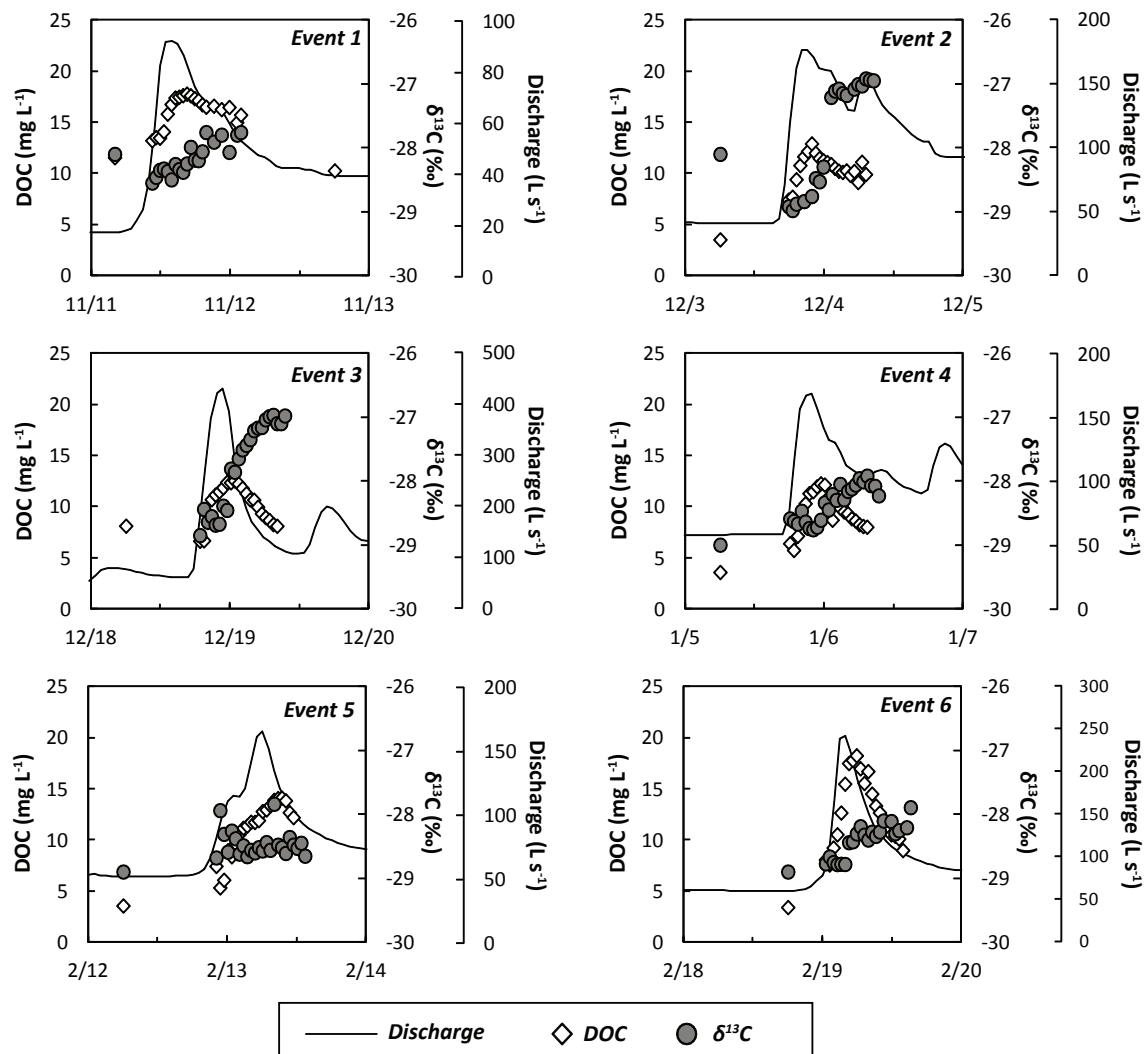


FIGURE 4.7 – Changes in stream DOC concentrations, stream $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values and stream discharge during the six investigated storm events.

Unlike DOC concentrations which showed comparable and systematic variations during the 6 monitored storm events, we observed strong temporal changes in the intra-storm isotopic variability (Fig. 4.7). More specifically, while $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ varied by ca. 2 δ units ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values ranging from -29 to -27‰) during storm events N°2 and N°3, the isotopic variations were reduced to 1 δ unit or less during the four remaining monitored storm events, the minimum variation being observed during storm event N°5 with nearly constant intra-storm $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$. We found no correlation between the magnitude of intra-storm $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ variations and the magnitude of intra-storm DOC concentration or water discharge variations. By contrast, we found that $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values were systematically lower on the ascending limb of the hydrograph as compared to the descending limb, the minimum values being observed either during the ascending limb or the time of maximum discharge value. Thus, there was a comparable and systematic change in the DOC composition during the progress of the six monitored storm events, the DOC entering the stream during the early part of each storm events being isotopically lighter than the DOC entering the stream after the peak discharge. Additionally, we observe that $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ recovered at the end of the monitored storm flow periods were generally higher than pre-storm $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values (Fig. 4.7).

4.3.4 Hydrograph Separation Results

The mixing diagrams (Fig. 4.8) show that the stream chemistry generally lies within the area defined by the four end-members. Difficulties were encountered for only one event – storm event N°1 – for which part of the data points were found to fall outside the end-member area in the SO_4 vs. NO_3 diagram. Most likely, this occurs due to high-frequency nitrate concentration variations in the DOC-rich, riparian soil end-member, a hypothesis consistent with the stream NO_3 chemiograph which already showed that hydrological period A, the period during which this storm event took place, was characterized by a strong temporal variability of in-stream nitrate concentrations (see Fig. 4.5). This variability, that Molenat et al. (2008) showed to be characteristic of the riparian wetland soils during the rewetting period that preceded the rise of the water table in the upland domain, was likely not captured properly by the bi-weekly sampling frequency used in Lambert et al. (2012) study.

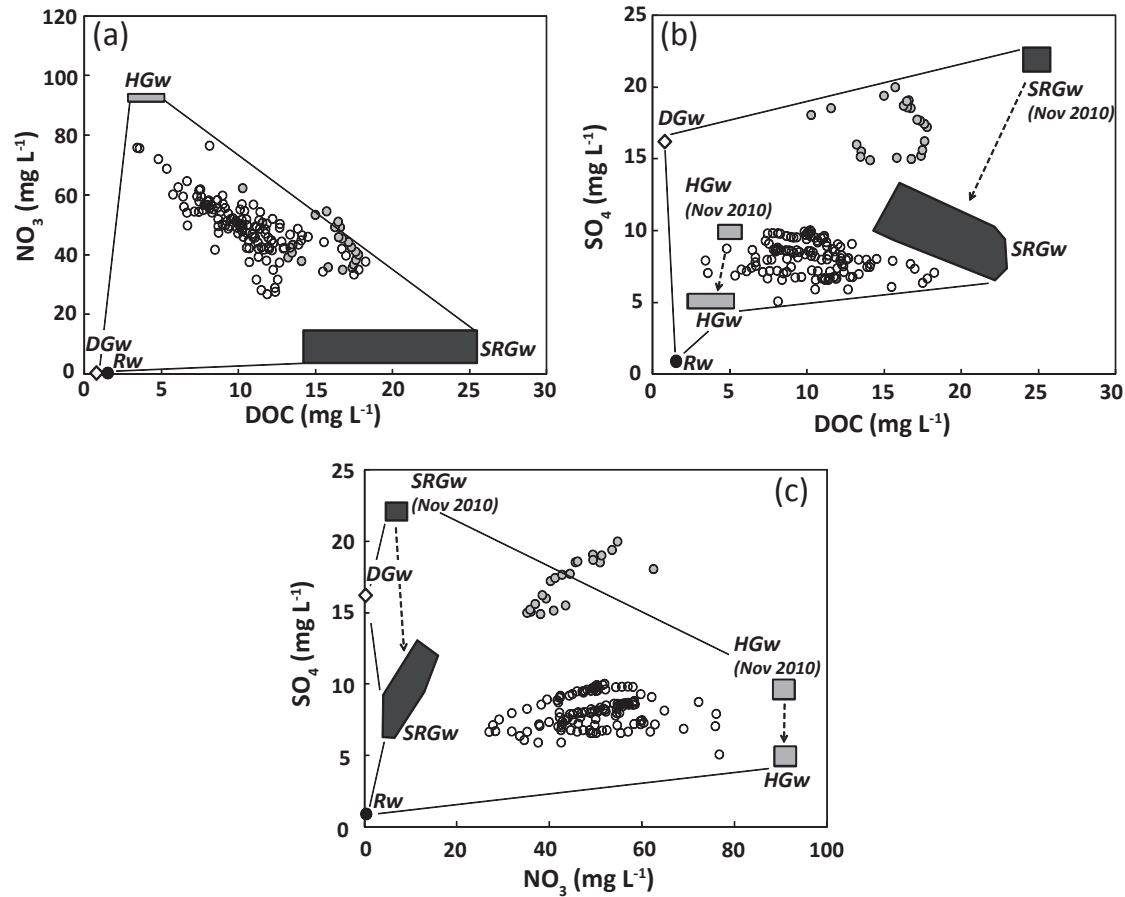


FIGURE 4.8 – End-member mixing diagrams for the six investigated storm events : (a) NO₃ versus dissolved organic carbon (COC) ; (b) SO₄ versus DOC ; (c) SO₄ versus NO₃. Data from November 11, 2010 storm event (event N°1) shown as filled grey circles. RW : rain water ; DGw : deep groundwater ; SRGw : shallow riparian groundwater ; HGw : hillslope groundwater. Filled areas for SRGw and HGw delimit the changes in concentration observed for these two end-members during the study period. Data source : Lambert et al (submitted) ; unpublished data.

The results of the hydrograph decompositions are shown on Figure 4.9. The results are comparable to those obtained by Morel et al. (2009) for hydrograph separation of the 2006 storm events. As observed by these authors (op. cit.), we found that (i) the contribution of deep and hillslope groundwaters were fairly constant during the six newly investigated storm events and (ii) the major contribution during the peak discharge comes from the riparian wetland soils. We also confirmed the already noted feature of hydrograph decomposition in this catchment (see Morel et al., 2009), namely that the proportion of riparian wetland soil water seems to increase with the magnitude of storm events.

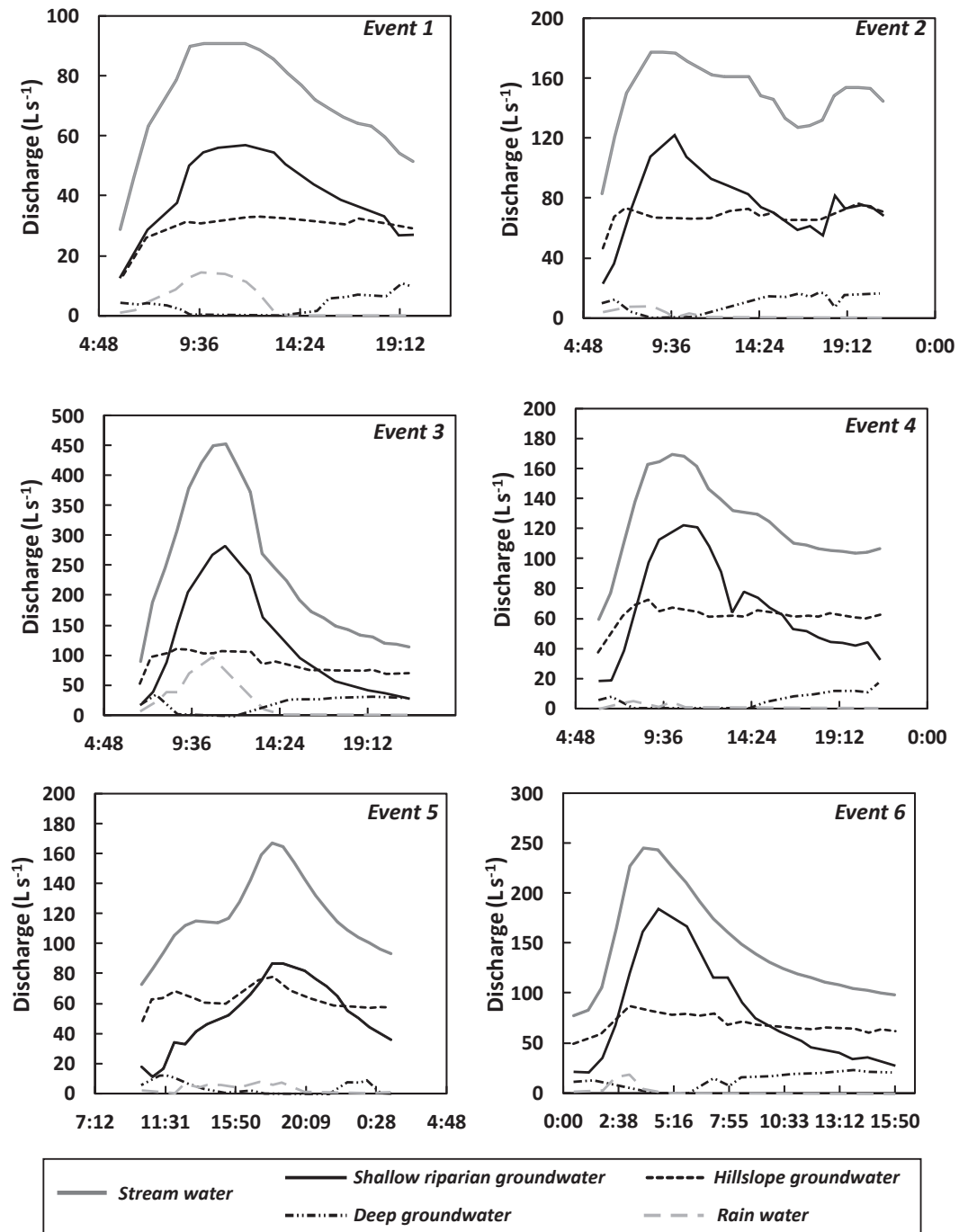


FIGURE 4.9 – End-member contributions during the six investigated storm events.

4.4 Discussion

4.4.1 Linking Soil and Stream DOC

We found that there was a strong temporal change in the variation of intra-storm $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values during the study period, with the storm events occurring soon after the transition between hydrologic period A and B (events N°2 to 4) showing a much larger range of values than storms occurring before (event N°1) or long after (events N°5 and 6) this transition (see Fig. 4.9). Figure 4.10 shows that this temporal variability is similar, both in amplitude and absolute values, to the temporal variation of $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values that occurred in soils of the Mercy wetland zone during the same period. Such a correspondence, which confirms the nowadays admitted general view that the source of DOC in streams draining headwater catchment is allochthonous at least during the wet season (Boyer et al., 1997; Hagedon et al., 2000b; Inamdar et al., 2006; Sandermann et al., 2009), is consistent with what is known about changes in water pathways and water sources during storm flow generation at this site.

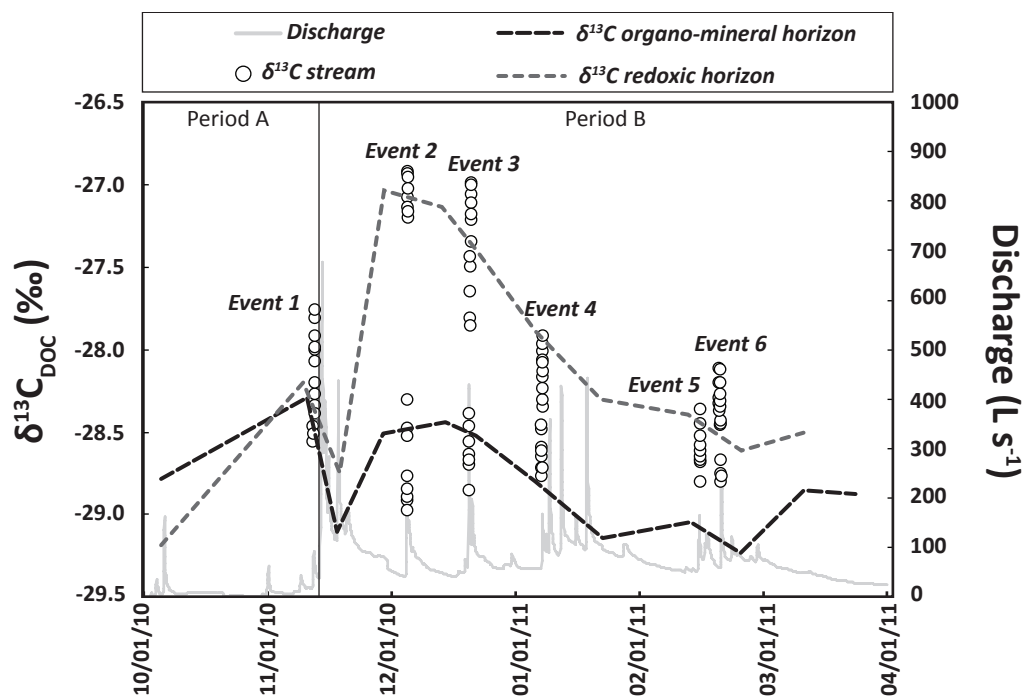


FIGURE 4.10 – Comparison between storm flow DOC isotopic data and the seasonal DOC isotopic trend observed in riparian soil waters. Riparian soil water data are from Lambert et al [submitted].

At the Kervidy-Naizin catchment site, previous studies have indeed established that storm flow generation is successively dominated by (i) overland flow above the saturated

wetland soil horizons (this occurs generally throughout the duration of the rainfall); (ii) subsurface flow through the uppermost (i.e. organo-mineral horizons) parts of wetland soils; (iii) subsurface return flow from shallow hillslope groundwater flowing through deeper (i.e. redoxic) wetland soil horizons; and (iv) finally, when base flow conditions are restored, subsurface return flow involves a mixture of shallow hillslope groundwater and deep (<6 m) groundwater flowing through the redoxic part of the soil profile (Durand and Torres, 1996; Morel et al., 2009). Insofar as previous isotopic results obtained on the Mercy riparian wetland zone showed that i) the DOC flowing through the uppermost, organo-mineral part of the soil profile tended to have systematically lower $\delta^{13}\text{C}$ values than the DOC flowing through the deeper, redoxic part of the soil profile (Lambert et al., 2011; submitted) (see Fig. 4.2b), and ii) the vertical difference in $\delta^{13}\text{C}$ values of the DOC flowing through this riparian zone changed on a seasonal basis (Lambert et al., submitted) (see Fig. 4.2b), it is therefore fully consistent with the above storm flow generation scheme that i) $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values vary within each individual storm event, ii) $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values tend to be lower during the rising limb of the hydrograph and at peak flow than during the decreasing limb of the hydrograph or/and during pre-event conditions, and iii) the range of $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values during individual storm events changed on a seasonal basis as do the vertical range of $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values in the soil profile.

Even if the observed temporal change in intra-storm $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values appears globally coherent with temporal changes in riparian soil $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values, examination of Figure 10 reveals some inconsistencies. For example, the $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values observed at peak flow during storm events N°2 and 3 turned out to be significantly lower than corresponding $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values in wetland soil organo-mineral horizons, the latter horizons being nevertheless shown to contribute the most to stream flow at that time (see Fig. 4.9). Similarly, we found that the $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values at the end of storm events N°1, 3 and 6 were significantly higher than corresponding $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values in wetland soil redoxic horizon, while water flowing through this horizon is calculated to dominate stream water flow at that time of the storm (see Fig. 4.9). As regards the origin and significance of these differences, one can hypothesize that the Mercy site from which the soil $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values with which the present data set is compared come from is not strictly representative of the entire catchment riparian zone system. Lateral variations of the isotopic composition of DOC may have occurred in the soil horizons of this system on a catchment scale, which could explain why the $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values of stream DOC do not strictly correspond to Mercy wetland soil $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values.

In fact, it is very likely that riparian wetland zones in the Kervidy-Naizin catchment differ spatially as regards $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values. As already mentioned and as illustrated in Figure 2, the increase in $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values that occurred at the transition between hydrological periods A and B in the Mercy soils is related to the input in these soils of an isotopically heavier COD coming from upland areas. This input was caused by the activation of a hydrologic connection develop across the riparian-upland continuum in response to the rise of the water table in upland domains (Lambert et al., submitted) (see Fig. 4.2b). In this scenario, which is typical of catchments developed on impermeable basement rocks (McGlynn and McDonnell, 2003a; Bishop et al., 2004; Hood et al., 2006; Pacific et al., 2010), spatial variation in the isotopic composition of riparian DOC are expected if i) the hydrologic connection across the riparian-upland continuum is spatially discontinuous, and ii) the flux of isotopically heavier DOC coming from upland areas varies from one riparian zone to another. We have no data to assess the variability of the degree of hydrologic connection across the riparian-upland continuum at the Kervidy-Naizin catchment scale. By contrast, we know that the groundwater rise in upland areas is not uniform in this catchment, being more important in its central part where the Mercy site stands, than in areas furthest upstream where topographic slopes. In the latter zones, the upland groundwater only rarely reach the uppermost, organic-rich soil horizons, and we can thus anticipate that the ratio of upland to riparian DOC should be lower in these zones as compared to the central flat part of the catchment. This would cause spatial variation in the isotopic signature of the soil DOC flux entering the stream network during storm events, thereby providing a mean to account for the differences between the present storm $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values and the Mercy wetland soil data.

Using the EMMA results, we may estimate the total contribution of each riparian soil horizons to the DOC flux exported by the stream during the 6 studied storm events, keeping in mind that i) these riparian soil horizon are transit zones for the DOC coming from upland zones, and ii) the Mercy zone is not strictly representative of the entire riparian domain of the catchment. Figure 4.11 shows that that the contribution of the uppermost organo-mineral soil horizons represented between 78 and 89% of the total DOC exported by the stream. This result compares well with the 65-90% contribution calculated by Morel et al. (2009) for the EMMA decomposition of 8 successive storm events that occurred in this catchment during hydrological-year 2005-2006. Attempts to decompose the sources of stream COD can also be made using the isotopic results obtained for storm event

N°4 that occurred on January 5-6, 2011, and for which there is a fairly good consistency between stream and soil isotopic data. More specifically, the $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values obtained at that time in the Mercy soils look as possible end-member values for the storm DOC, making it possible to use these data along with the hourly measured stream $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values to calculate the relative contribution of the organo-mineral and redoxic horizons to the total stream DOC. Using $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values of -28.7 and -27.2‰ for the DOC circulating in the organo-mineral and redoxic soil horizons, respectively, the contribution calculated for the uppermost organo-mineral horizons to the total DOC flux is 61%. This proportion is significantly lower than that obtained using the EMMA method for this same storm event (85%). However, it is to be realized that the isotopic decomposition is extremely sensitive to the isotopic composition chosen for the soil DOC end-members. For example, increase the $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values of the organo-mineral DOC end-member by 0.1‰ (-28.6 instead of -28.7‰) would rise this proportion to 70%, a proportion consistent with the 65-90% range obtained for the 14 Kervidy-Naizin storm events decomposed so far using the EMMA method (Morel et al., 2009 ; this study).

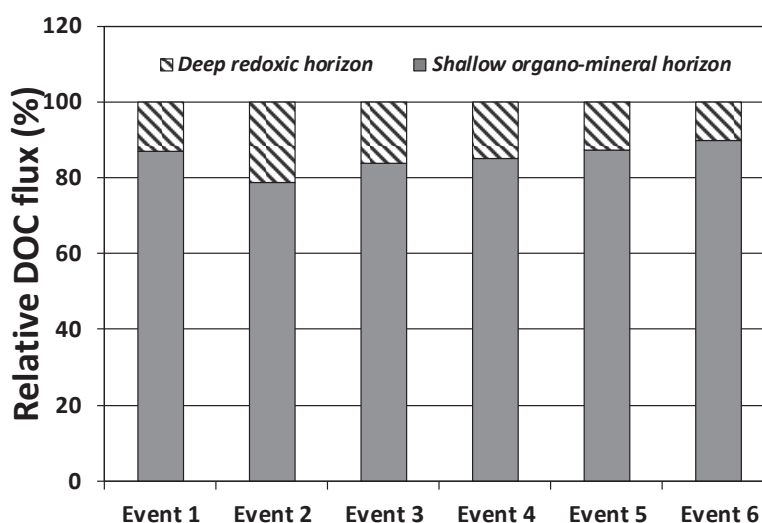


FIGURE 4.11 – Contribution of the organo-mineral and redoxic riparian soil horizons, respectively, to the total storm DOC flux as calculated using the EMMA method.

The above results highlight the dominant contribution of DOC circulating through the uppermost organo-mineral horizons of the riparian soils to the DOC fluxes exported during storm events in this catchment. Moreover the good correspondence between the rise of the water table and the increase in stream DOC concentrations (see Figs. 4.4 and 4.7)

is consistent with the ultimate sources of this DOC being located in the uppermost soil horizons of the catchment.

4.4.2 Contribution of Riparian vs. Upland DOC Sources

As pointed out in introduction, it has recently become evident that the transport of DOC from soil to stream is not simply the result of the flushing of the DOC generated in the riparian soils closed to the stream network but can also mobilize DOC produced in more upland soils (McGlynn and McDonnell, 2003a; Sandermann et al. 2009; Pacific et al., 2010). This scenario claiming for the mobilization of proximal and distal sources during DOC transfer in catchments was first established in mountainous catchments of New Zealand and the Western United States (McGlynn and McDonnell, 2003a; Bishop et al., 2004; Hood et al., 2006; Sandermann et al. 2009; Pacific et al., 2010), and recently extended to lowland catchments such as the present Kervidy-Naizin site (Lambert et al., submitted). The driver of DOC mobilization is the water table rise that mobilizes DOC firstly in the wetland domains, and secondly in more upland areas if the water table rise is sufficient. In this scenario, establishment of a hydrologic connection across the upland-riparian-stream continuum is necessary to allow transport of upland DOC to the stream network. In the past, the recognition of this transfer scheme has been made essentially by coupling hydrological (stream and groundwater) and DOC (stream and soil water concentrations) monitoring data (e.g. Pacific et al., 2010). Although the combination of these data may provide a very convincing evidence of the existence of a relay between wetland and upland DOC sources, no study has so far been able to quantify precisely the contribution of each source to the total DOC flux exported by streams, nor to evaluate how the relative contribution of each source evolves through time.

The isotopic data obtained on the Kervidy-Naizin catchment provide for the first time the opportunity to perform such a quantitative estimation of the relative contributions of riparian and upland sources to the stream DOC flux. This estimation is made possible because of the difference in $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values existing between these two DOC sources, which can be used to calculate contribution of each of them using mass balance equations. For this purpose, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values of wetland and upland-born were set equal to -28.7 and -25.0‰, respectively. The first value corresponds to the average $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values measured on water-extractable DOC obtained in the laboratory on samples of the Mercy wetland upper organo-mineral soil horizon (Table 4.1). It also corresponds to the average value

4.4. Discussion

measured on the DOC recovered in Mercy soils at the transition between hydrological periods A and B, just before the shift caused by the input of isotopically heavier DOC from upland soil (see. Lambert et al., submitted) (see also Fig. 4.2). The second value (-25‰) corresponds to the average $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ values measured on water-extractable DOC obtained in the laboratory on soil samples collected across the Kerolland Transect (0-40 cm depth), in between piezometers PK2 and PK4 (Table 4.1; see Figs 4.1 and 4.2). Results are presented in Figure 4.12 for storm events N°2 to 5 – storm event 1 has been excluded of the calculation because the water table was still deep in the upland domain when this storm event occurred, thus preventing the transfer of any upland DOC to the stream (see. Lambert et al., submitted). The results show that the contribution of upland DOC was maximum during storm events N°2 and 3, averaging 33% of the total DOC flux exported at the catchment outlet, and then decreased during storm events N°4 to 6 where this component represented 10% or less of the total DOC flux.

Sample location	Distance to stream (m)	Sample depth (cm)	Corg(%)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰) _{SOM}	$\delta^{13}\text{C}$ (‰) _{WEDOC} *
Mercy Wetland	20	0-15	5,3	-29,8	-28,6
		15-45	0,7	-29,4	-28,6
Kerolland Transcet	95	0-20	2,0	-27,0	-25,6
		20-40	0,1	-24,5	-25,9
Kerolland Transcet	190	0-20	1,3	-26,4	-24,9
		20-40	0,4	-26,7	-25,6
Kerolland Transcet	240	0-15	1,1	-26,5	-24,3
		15-40	0,9	-26,6	-25,1

SOM: soil organic matter
WEDOC: water extractable dissolved organic carbon
*Data obtained using 50 mg of sieved dry soil and a 1:4 soil/water ratio

TABLEAU 4.1 – Carbon isotope data for Mercy wetland and Kerolland transect soil samples.

Thus, it appears that although upland DOC significantly contributed to DOC export during storm flows, the riparian wetland zones remained by far the dominant DOC sources, even at the beginning of hydrological period A (i.e. between storm flow events N° 2 to 4) when the groundwater table rise in the catchment upland domains was maximum (see Fig. 4.3b) and the DOC flux from upland domains consequently presumably the highest. Our estimates also show that the relative contribution of upland DOC sources was not constant

during the study period since decreasing abruptly after storm event N°3 (Fig. 4.12). Quite interestingly, this decrease occurred while the water table was still high in the upland domains (see Fig. 4.3b). This provides evidence that the DOC reservoir in these domains was probably rapidly depleted or flushed as the rainy season progressed. A comparable behavior has been observed in a coastal catchment from California with comparable little autochthonous stream production (Sandermann et al. 2008 ; 2009). In this catchment, the seasonal depletion of the hillslope DOC reservoir was accompanied by a change in radiocarbon ages of the DOC indicative of shift from recent to aged SOM sources. It is thought that this shift towards aged SOM sources for DOC as the hillslope became depleted was because plant productivity was not rapid enough to meet the microbial demand for organic substrate so the microbial community solubilized more aged organic matter sources (Andrews et al., 2000; Zogg et al., 1997). In the present case, we do not have the necessary data to elucidate precisely the cause of the observed rapid flush of the hillslope DOC component. This remains clearly an open question for future work.

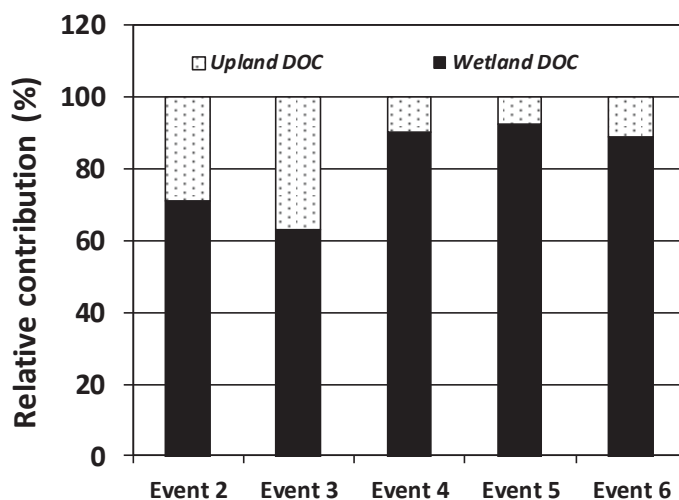


FIGURE 4.12 – Relative contribution of riparian and upland DOC sources as calculated from isotopic data.

Unlike upland soils, wetland soils appear in this and other headwater catchments developed on impervious bedrocks to behave as a near-infinite DOC source pool (e.g. Hinton et al., 1998 ; McGlynn and McDonnell, 2003 ; Sandermann et al. 2008 ; 2009 ; Pacific et al. 2010). This result was already apparent in the work conducted previously in the Kervidy-Naizin catchment by Morel et al. (2009), who noted the constancy of DOC concentrations

in the riparian soils of this catchment, despite the continuous succession of storm events. This conclusion has been recently re-enforced by Lambert and coworkers (submitted) who have monitored the DOC concentration in soils of the Mercy wetland on a bi-weekly basis during one entire hydrological year and who did not find either evidence of seasonal exhaustion of the DOC store build in the soils of this zone. This lack of seasonal depletion of the wetland DOC source pool is likely because wetland soils contain significantly more organic carbon (Table 4.1) and accumulated significantly more organic matter than the surrounding cultivated uplands. Taken together, all the results accumulated on the Kervidy-Naizin site (Morel et al., 2009; Lambert et al., 2011; submitted; this study) suggest that in this catchment DOC is primarily transport limited given the dominant role of shallow riparian DOC-sources in contributing the bulk of the exported DOC.

4.4.3 Carbon Isotopes : a Powerful and Reliable Tool to Locate DOC Sources and Study DOC Transport Processes in Landscapes

The results of this study indicate that carbon isotopes provide a powerful tool to locate DOC sources in the landscape and model and quantify DOC transport processes at the catchment scale. The combined monitoring which has been done on the Kervidy Naizin catchment of the evolution in time and space of the isotopic composition of soil water DOC and of the temporal evolution of the composition of DOC during storm events at the outlet of the catchment has proven its effectiveness to both precisely unravel the transport pathways of DOC in the soil profile and locate the ultimate DOC sources in the landscape. An important point to emphasize here is that acquisition of these results would not have been made possible if we did not have disposed at the same time of a high frequency and continuous monitoring of the isotopic composition of DOC in soil waters (bi-weekly frequency in the present case) and of a continuous monitoring of the water table movements across the stream-wetland-upland continuum. In the same way we would not have achieved these results without the exploration we have made of the variability of the isotopic composition of SOM and DOC along this continuum. All these constraints in terms of type, frequency and location of the data necessary to interpret the isotopic signal are the prerequisites to be fulfilled before implementing the power of the carbon isotopic tool in its ability to trace sources and transport mechanisms of DOC in catchments.

There remain two questions that must be answered : 1) Can we expect that the variation of the isotopic composition of DOC sources which is found along the wetland-upland

continuum of the Kervidy-Naizin catchment and which is the necessary condition for the use of the isotopic tool to trace DOC sources and DOC transport processes also occur in other headwater catchments allowing its implementation with the same efficiency ? Why is it important to determine the ultimate spatial origin of the DOC that is exported at the outlet of headwater catchments ? One can probably respond positively to the first question. Indeed, and as it was mentioned above, the cause of the wetland-upland gradient that we observed at Kervidy-Naizin with respect to the isotopic composition of DOC (from 28.7‰ on average in the wetland to -25.2‰ on average in upland domains) is to be sought in the difference in the degradation conditions of soil organic matter between the water-saturated, anaerobic wetland areas and the better drained, more aerobic upland domains. To the extent that this difference in organic matter degradation conditions between wetland and upland domains is expected to occur in all headwater catchments developed on impervious basement rocks, we can reasonably assume that the gradient observed at Kervidy-Naizin should be verified elsewhere. This possible universality of existence of a systematic DOC isotopic gradient along topographic slopes is confirmed by comparing the Kervidy-Naizin case with the case of the Urseren Valley in Switzerland where a 2 δ units variation has been reported between wetland organic matter ($\delta^{13}\text{C}=-28.6\text{‰}$) and upland organic matter ($\delta^{13}\text{C}=-26.6\text{‰}$) (Schaub and Alewell, 2009). This near identity of isotopic variations between the two situations is particularly noteworthy insofar as the physiographic and land use settings are quite different : cultivated lowland soils for the Kervidy-Naizin case versus forested/pastured alpine soils for the Urseren Valley. This comparison demonstrates that the possibility to export the approach developed at Kervidy-Naizin to other catchments with similar final results clearly deserves to be considered.

Regarding the second question, we can see at least two important issues to better quantify the respective contributions of wetland and upland sources to the DOC flux exported at catchment outlets. The first concerns water quality protection and the well-known role of dissolved organic matter as a vector for micropollutants such as metals and pesticides (e.g. Graber et al., 2001; Williams et al., 2006; Grybos et al., 2007; Pédrot et al., 2008; du Laing et al., 2009; Thevenot et al., 2009; Taghavi et al., 2010). The challenge here is for agricultural catchments as the Kervidy-Naizin catchment where cultivated fields on the slopes are likely to receive on their surface heavy metals and/or pesticides due to agricultural practices. Given the role of dissolved organic matter on the mobility of these micropollutants, we anticipate that these micropollutants might become a threat for downstream ecosys-

tems if the upland domains on which they are applied became hydrologically connected to the stream network, hence promoting the downstream transfer of the organic molecules with which they form soluble complexes. Determine which fraction of the stream dissolved organic matter is likely to come from these upland areas using the carbon isotope tool would return in this case to quantify the potential risk of water contamination by these agricultural pollutants.

The second issue concerns the verification of the hypotheses that have been put forward regarding the transfer of DOC in the landscape and the factors that control the pathways and efficiency of this transfer. Based upon catchment scale topography analysis and measurements of stream and groundwater DOC, it has been suggested that temporal and spatial changes in the hydrological connectivity between upland and wetland domains could be one of the dominant factor, and that the greatest DOC export occurred at areas combining both large DOC sources with high stream-wetland-upland hydrologic conductivity (e.g. McGlynn and McDonnell, 2003; Pacific et al., 2010). Carbon isotopes are expected to provide a tool to test this hypothesis, insofar as regions characterized by high hydrological connectivity between stream, wetland and upland areas should result in a COD having a carbon isotope composition more enriched in ^{13}C than regions showing a low hydrological conductivity along this continuum.

4.5 Conclusion

Using the carbon isotopic composition of DOC during six successive storm events that occurred between November 2010 and February 2011 at the outlet of a small, lowland agricultural catchment in western France along in comparison with published data on the isotopic composition of DOC in the soils of this catchment, we have been able to reconstruct the transfer pathway of DOC in this catchment and locate the ultimate sources of DOC in the landscape. We showed that the observed temporal change in the range of intra-storm $\delta^{13}\text{C}$ values was the exact transposition of the temporal change of $\delta^{13}\text{C}$ values that was observed in soils of the riparian zone of the catchment during the same period. Using the carbon isotopic data in conjunction with hydrometric monitoring results and results of end-member mixing analysis based on DOC, SO_4 and NO_3 concentrations, we were able to show that i) more than 80% of the DOC flux passing at the outlet of the basin passed through the most superficial soil horizons of the riparian domain and ii) this flux was comprised of DOC coming ultimately from both riparian and upland source regions.

Moreover, we were also able to show that the proportion of the upland DOC component rapidly decreased after the water table rose into the upland domains of the catchment, corresponding to ca. 30% of the total DOC flux exported at the outlet of the catchment during those storms events occurring soon after this water table rise, a proportion that decreased to less than 10% of the total DOC flux for those storm events occurring later on during the hydrologic year. These results confirm that i) upland domains can be significant contributors of stream DOC flux in headwater catchments and ii) wetland domains are more sustainable DOC sources than upland regions, the DOC-source pool of the latter being rapidly depleted as the rainy season progresses.

Through this study, we have shown that the isotopic composition of DOC is an extremely powerful tool for tracing DOC sources and DOC transport mechanisms in headwater catchments, demonstrating in the meantime that the use of this tool requires, in order to produce accurate results, that the temporal and spatial variability of the isotopic signatures of all potential DOC sources in the catchment is known accurately. Providing that this condition is fulfilled, the isotopic tool can allow up to quantify the proportions of DOC - and of corresponding water flows – coming from different contributing areas which may be of great importance for better understanding and better modeling of DOC transport processes in catchments.

4.6 Extension du traçage isotopique des sources de COD au ruissellement de surface

En parallèle des prélèvements des eaux du sol, nous avons effectué des analyses de la composition isotopique du COD véhiculé par le ruissellement de surface se produisant sur les versants lors d'évènements pluvieux de forte intensité. Cet écoulement, considéré comme une composante mineure lors des crues hivernales en raison de la domination des processus d'infiltration sur les versants qui tendent à provoquer sa ré-infiltration dans le sol avant d'atteindre la rivière, peut cependant contribuer de façon significative lors d'épisodes orageux d'été, période lors de laquelle les écoulements de nappe sont faibles à très faibles (Cros-Cayot and Gascuel-Odoux, 1998). Le but de ce suivi était double. Il s'agissait (i) de savoir si la composante «ruissellement de versant» possédait une signature isotopique spécifique permettant de la distinguer à l'échelle du bassin versant, et (ii) au travers de cet objectif, de tester de façon plus approfondie la capacité de l'outil isotopique à déterminer

l'origine spatiale du COD, en ajoutant cette composante dans l'analyse déjà effectuée.

Les eaux de ruissellement ont été prélevées à l'échelle du versant de Guériniec à l'aide de gouttières percées sur la largeur ou la longueur et connectées à des réservoirs placés en amont de la zone humide (Fig. 4.13). En tout, 6 gouttières ont été installées à partir de la mi-novembre 2010. Ce dispositif a permis d'échantillonner la composante de ruissellement de versant ayant été activée lors de 5 événements pluvieux de fortes intensités, entre le 17 novembre 2010 au 30 avril 2011. Afin de prendre en considération l'ensemble des différentes sources potentielles de COD, des prélèvements d'eau souterraines ont aussi été réalisés sur la même période de temps. Ces échantillonnages ont été effectués de façon régulière une fois tous les 3/4 mois sur les versants de Kerrolland et Guériniec (Fig. 4.13a).

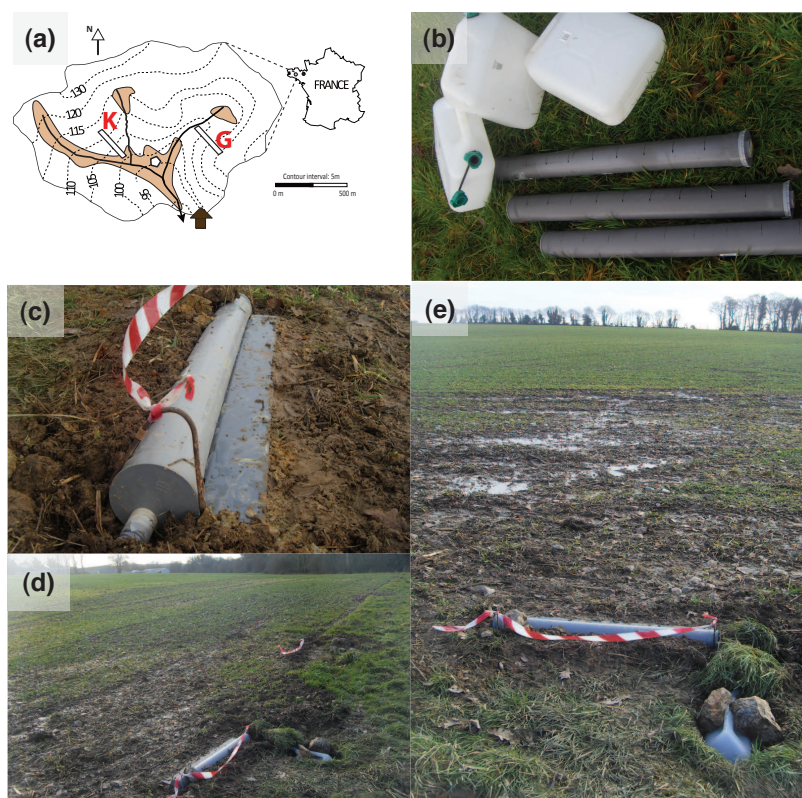


FIGURE 4.13 – (a) Position des transects de Kerrolland (K) et de Guériniec (G) dans le bassin versant de Kervidy-Naizin, (b) et (c) dispositifs de prélèvement du ruissellement de surface, (d) et (e) position des dispositifs en bas de versant et en amont de la partie zone humide.

Les données acquises sur les eaux de ruissellement montrent que ces écoulements sont susceptibles de transporter des quantités importantes de COD, allant de $11,5 \pm 4,2 \text{ mg L}^{-1}$ à $32,9 \pm 6,3 \text{ mg L}^{-1}$ (Tableau 4.2). Du point de vue des isotopes du carbone, ce COD est fortement enrichi en ^{13}C et affiche des valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{COD}}$ variant de $-25,0 \pm 1,4 \text{ ‰}$

4.6. Extension du traçage isotopique des sources de COD au ruissellement de surface

à $-22,9 \pm 0,6$ ‰. Ces valeurs sont conformes à celles obtenues pour la MOS des horizons supérieurs des sols du domaine de versant, qui, pour rappel, sont caractérisés par des valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{MOS (0-20 cm)}} = -26,5$ ‰ dans la partie haute des versants.

TABLEAU 4.2 – Concentrations en COD et composition isotopique du COD des eaux de ruissellement prélevées au bas du versant de Guériniec lors de 5 épisodes de pluie.

Date ^a	Pluie ^b			Eaux de ruissellement		
	max	moy	tot	COD (mg L ⁻¹)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{COD}}$ (‰)	n=
17/11/10 (B)	7	3,5	10,5	11,5±4,2	-23,7±0,7	2
17/01/11 (B)	3	1,8	16,5	17,4±3,2	-23,7±1,4	3
13/02/11 (B)	2	1,2	11,5	22,0±0,2	-23,0±0,6	2
19/02/11 (B)	4,5	1,6	9,5	15,6±1,9	-25,0±1,4	4
30/04/11 (C)	4,5	3,1	25	32,9±6,3	-22,9±0,6	2

a. Date de l'épisode pluvieux ayant activé la composante de ruissellement. La lettre indiquée réfère à la période hydrologique.

b. Intensité maximale (mm h⁻¹), intensité moyenne (mm h⁻¹) et quantité totale (mm) de pluie tombée.

D'une façon générale, les eaux de versant se distinguent nettement des eaux des sols des zones humides et de la nappe des versants d'un point de vue isotopique (voir aussi Tableau 4.3). Seules les eaux profondes possèdent des valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{COD}}$ similaires à celles des eaux de ruissellement de versant, mais elles sont cependant facilement identifiables par leur très faible teneur en COD < 1 mg L⁻¹.

TABLEAU 4.3 – Concentrations en COD et composition isotopique du COD des eaux de zone humide et des eaux souterraines sur la période hydrologique 2010-2011.

Localisation	COD (mg L ⁻¹)		$\delta^{13}\text{C}_{\text{COD}}$ (‰)	
	moyenne	n=	moyenne	n=
Zone humide ^a	20,0±12,1	127	-28,7±0,5	92
Eaux de nappe ^b	1,1±0,9	32	-25,2±0,9	15
Eaux profondes ^c	0,8±0,2	8	-23,8±0,8	5

a. Ensemble des solutions de sol, correspondant aux données présentées dans les chapitres 3 et 4.

b. Eaux souterraines de versant, localisées dans les altérites. Profondeur de 1 à 6 m.

c. Eaux souterraines profondes. Profondeur > 6 m.

Au final, l'ajout des données de ruissellement, caractérisé par de fortes teneurs en COD enrichi en $\delta^{13}\text{C}$, qualifie encore un peu plus l'outil isotopique comme traceur de l'origine spatiale et des voies de transfert du COD. L'analyse de la variabilité spatiale des valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{COD}}$ conduit à une différenciation 3D de l'entité «bassin versant», permettant de distinguer de façon nette les différentes zones sources potentielles de COD (Fig. 6.14). La discrimination à l'échelle du bassin versant des réservoirs potentiels du COD exporté vers les cours d'eau renforce la capacité de traçage des sources de COD, en élargissant notamment la capacité de l'outil à identifier les écoulements de surface sur les versants.

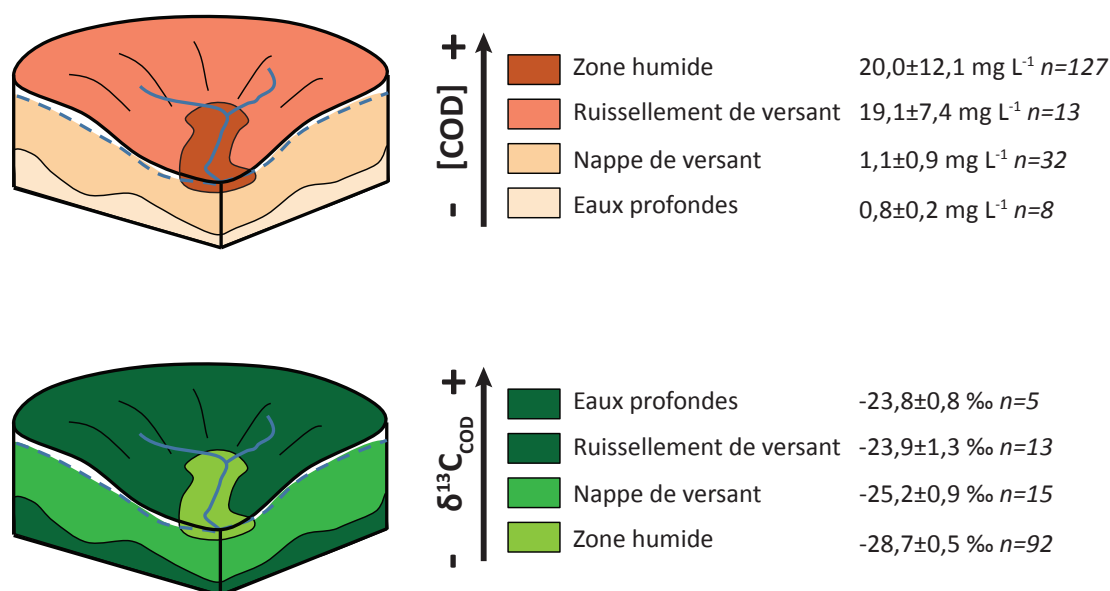


FIGURE 4.14 – Bloc-diagrammes 3D (a) des concentrations en COD et (b) des valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{COD}}$ des différents réservoirs potentiels de COD à l'échelle du bassin versant de Kervidy-Naizin. La discrimination des différents réservoirs par le $\delta^{13}\text{C}_{\text{COD}}$ souligne la capacité de l'outil isotopique à identifier les différentes voies de transfert du COD et des éléments associés. Les valeurs correspondent aux moyennes moyennes et aux écart-types des valeurs obtenues pour chacun des réservoirs sur l'ensemble du cycle hydrologique 2010-2011.

L'identification de ces voies de transfert rapides capables d'alimenter directement le cours d'eau en solutés est particulièrement importante dans un but de préservation de

la qualité des eaux de rivières. En effet, les pratiques agricoles intensives s'accompagnent d'apports aux sols de molécules (e.g. des produits phytosanitaires) et/ou de nutriments (e.g. l'azote et le phosphore), qui sont susceptibles de causer des dommages aux eaux de surface si elles sont transférées des sols vers les milieux aquatiques. Si certains éléments comme le nitrate sont lessivés vers les eaux profondes, d'autres comme les molécules phytosanitaires et le phosphore ont tendance à s'adsorber sur la phase particulaire, organique et/ou inorganique. Ces derniers peuvent ainsi être transférés vers les rivières par transferts indirects via les eaux de ruissellement et les particules qu'elles véhiculent.

Les résultats obtenus dans cette étude montre que la composition isotopique du carbone devrait permettre de déterminer de manière assez précise l'origine spatiale des vecteurs de transport du phosphore et des produits phytosanitaires, en jouant sur l'existence du gradient amont-aval de $\delta^{13}\text{C}_{\text{MOS}}$ le long du versant. Ainsi, la détermination de la composition isotopique de la MOS associée aux particules circulant dans le cours d'eau devrait permettre de différencier les particules venant des versants cultivés de celles issues des zones ripariennes de fond de vallée. Cette possibilité permettrait par ailleurs d'évaluer l'efficacité des aménagements entrepris au sein du bassin versant, comme l'installation de talus ou de bandes enherbées en bas de pente, dont la vocation est de diminuer les flux de transfert des particules de versants vers les cours d'eau. La discrimination des réservoirs de MO à l'échelle du bassin versant fait de la composition isotopique du carbone un proxy pour le traçage d'éléments ou de phases associés à la MO (e.g. particules minérales, phosphore, produits phytosanitaires, . . .), en plus d'être un traceur de l'origine du COD.

Chapitre 5

Conclusions et perspectives

5.1 Conclusions

Cette étude portait sur l'analyse et la compréhension des mécanismes de production et de transfert du COD à l'échelle des bassins versants élémentaires, ainsi que sur l'évaluation de la composition isotopique en carbone stable du COD ($\delta^{13}\text{C}$) à apporter des contraintes fortes sur ces mécanismes. Les principales questions abordées lors de la thèse concernaient (i) la localisation spatiale des sources contributives du COD transféré à l'exutoire, (ii) l'origine ultime et les mécanismes de production et de régénération des différents réservoirs participant au flux exporté, (iii) leur dynamique de transfert et (iv) le rôle de la nappe sur les mécanismes de production du COD dans les sols et son exportation vers les cours d'eau.

Localisation spatiale des sources du COD

Nous avons identifié dans ce travail deux réservoirs contributifs à l'exportation du COD par le cours d'eau du bassin versant de Kervidy-Naizin : les sols des domaines de bas-fond et les sols des domaines de bas de versant. Le suivi réalisé sur l'ensemble du cycle hydrologique 2010-2011 a permis de mettre en avant le caractère limité du réservoir du domaine de versant, et a contrario le caractère illimité du réservoir des zones de bas-fonds. Les horizons superficiels des zones de bas-fond constituent la principale source de COD à l'échelle du bassin versant, la contribution moyenne de ces horizons lors des crues représentant entre 65 et 90% de la quantité de COD exporté par la rivière.

Ces estimations doivent cependant être considérées avec précaution. En effet, en période de haute eaux (lors de laquelle se produit plus de 90% de l'exportation annuelle de COD par le cours d'eau), le réservoir de COD des horizons superficiels des sols de zone humide intègre en effet un COD «autochtone» produit au sein de ces sols et un COD «allochtone» provenant des sols de bas de versant. La contribution «vraie» du COD produit dans le domaine de versant peut monter à 40% du flux de COD exporté lors d'un épisode de crue se produisant au début de la période de hautes eaux, mais diminue toutefois rapidement à moins de 10% au cours de l'avancement dans le cycle hydrologique. Le COD issu des sols de zone humide *sensu stricto* constitue donc la source principale de COD dans le cours d'eau.

Production du COD dans les zones de bas-fond

Les variations temporelles de la concentration et de la composition du COD des horizons superficiels des sols de bas-fond ont mis en évidence l'existence d'un relais dans les sources et les mécanismes de production du COD au cours du cycle hydrologique annuel. L'activation

de ces différents réservoirs sources est contrôlée par la dynamique de la nappe en domaine de versant. Nous avons ainsi pu mettre en avant la mobilisation lors de la reprise des écoulements et lors de la période estivale d'un réservoir de COD labile de faible taille, dont nous supposons une origine microbienne en raison de sa composition enrichie en ^{13}C et de sa faible aromaticité (valeurs basses de SUVA). Ce réservoir ne contribue pas de façon significative au flux annuel de COD exporté par le cours d'eau ($\leq 5\%$), en raison de (i) sa taille réduite démontrée par la disparition rapide et totale de cette composante dès la mise en charge de la nappe et (ii) sa faible capacité de régénération liée au fait que sa formation nécessite la mise en place de conditions très sèches dans les sols de bas-fond.

Le second réservoir quant à lui alimente le cours d'eau en COD en hiver et au printemps lors de la période de hautes-eaux. Les valeurs de SUVA élevées et les valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{COD}}$ proches de celles de la MOS affichées par ce réservoir laissent à penser que ce compartiment du COD est alimenté par la fraction humiques du sol. Cette seconde composante ne provient pas uniquement des sols de la zone riparienne mais inclue également des substances aromatiques issues des sols de versant. L'établissement de conditions anoxiques provoqué par le maintien de la nappe à la surface du sol dans le domaine de bas-fond lors de la période humide peut conduire à un relargage supplémentaire de COD dans la solution du sol provenant de ce même compartiment humique. Cependant, ce processus est limité spatialement aux horizons superficiels des sols. De plus, son impact en matière de flux de COD exporté par le cours d'eau est également limité dans la mesure où l'activation de ce mécanisme impose des conditions de confinement hydrologique. Au final, le réservoir humique domine largement l'exportation annuelle du COD par le cours d'eau (95% du flux annuel). L'exportation de ce réservoir apparaît être principalement limitée par le transport ; les écoulements sont en effet insuffisants pour épuiser la totalité du COD disponible fourni par ce réservoir.

Dynamique du transfert

Les variations temporelles en concentration et en composition du COD observées lors des crues sont la transposition en temps des variabilités spatiales de concentration et de composition du COD existant au sein du bassin versant. Parmi l'ensemble des composantes hydrologiques contribuant à la formation des crues, seules les composantes «zone humide» et «nappe de versant» contribuent de façon significatives à l'exportation du COD du sol vers le cours d'eau. Sur l'ensemble des crues échantillonnées au cours de la thèse, l'évo-

lution de la contribution relative de ces deux composantes présente la même dynamique. La contribution des horizons superficiels de la zone humide augmente lors de la phase de montée du débit pour atteindre un maximum au pic de crue, puis décroît tout en restant significative lors de la décrue. Les eaux de versant arrivent au moment du pic de crue ou juste avant, et dominent les apports de COD lors de la phase de diminution du débit. La relation d'hystérésis anti-horaire observées entre les concentrations en COD et le débit s'expliquent par les variations des contributions relatives de ces deux composantes hydrologiques

Rôle de la nappe de versant sur la production et l'exportation du COD des sols vers les cours d'eau

L'un des points clés de cette étude a été de démontrer le rôle majeur joué par la dynamique de la nappe, à la fois sur les processus de production du COD par le sol, mais aussi sur la mobilisation des différents réservoirs et les flux de ces transferts des sols vers les eaux. Le battement vertical saisonnier de la nappe dans le domaine de versant est le principal moteur du relais des sources et mécanismes de production de COD par le sol dans les domaines de fond de vallée, et conditionne aussi la mobilisation ou non des sols des domaines de versant. À l'échelle de la crue, ce même battement mobilise par effet piston les eaux de la zone humide, et entraîne des flux de versant importants en fin de crue en raison de la récession lente des eaux souterraines après un épisode de pluie.

Apports des isotopes du carbone

La composition isotopique du carbone s'est avérée être un traceur efficace des sources et de la dynamique du COD sur de nombreux points, à savoir : (i) la mise en évidence de changements dans les sources de MO alimentant le compartiment COD de la solution du sol au sein de la zone humide du Mercy, (ii) le rapprochement entre des sources potentielles et ces changements de composition (i.e. MO microbienne et MO humique), (iii) la mise en évidence de la contribution des sols de versants au réservoir du COD des sols de bas fond lors de la période humide et au flux de COD exporté par le cours d'eau, (iv) l'identification des voies de transfert des différents réservoirs et enfin (v) la quantification des contributions respectives des réservoirs de bas-fond et de versant au flux de COD exporté par le cours d'eau lors des crues.

Toutefois, les interprétations des données isotopiques mesurées à l'exutoire de Kervidy-

Naizin n'ont été possibles que grâce à l'analyse en parallèle de la variabilité temporelle de la concentration et de la composition du COD dans la rivière et de la variabilité spatiale et temporelle de la composition isotopique du COD au sein des sols du bassin versant. Ces interprétations n'auraient par ailleurs pas été possibles sans la mesure conjointe des débits à l'exutoire et des hauteurs de nappe à la fois dans les zones de bas-fond et dans les zones de versant. Il s'agit de contraintes importantes en terme d'équipements, de fréquences de suivis, d'analyses chimiques et isotopiques, mais nécessaires pour une mise en œuvre du traçage isotopique dans sa capacité à identifier les sources et les mécanismes de transport de COD dans les bassins versants élémentaires.

5.2 Implications

Une implication majeure de la thèse est la qualification de l'outil isotopique en tant que traceur des sources et de la dynamique du COD dans les bassins versants. La différenciation isotopique entre les réservoirs de bas-fond et de versant a permis pour la première fois de quantifier les apports respectifs de ces deux sources spatiales et de mettre en avant des transferts de COD des sols de bas de versant vers les sols de bas-fond. Par ailleurs, l'identification des sols de versant comme source de COD pour les rivières et la mise en évidence de variations saisonnières dans les sources de COD par le $\delta^{13}\text{C}_{\text{COD}}$ apportent de nouvelles contraintes sur les processus contrôlant le transfert du COD des sols vers les cours d'eau.

Cette étude a ainsi permis de valider le modèle conceptuel d'exportation du COD proposé par McGlynn and McDonnell (2003a). Le traçage des sources et des mécanismes de transport du COD par le $\delta^{13}\text{C}_{\text{COD}}$ a en effet pu mettre en avant le fait que les concentrations en COD des cours d'eau sont contrôlées par un mélange entre des sources spatialement distinctes et organisées le long du continuum rivière-zone riparienne-versant. La contribution relative des différents réservoirs varie suivant les conditions hydro-climatiques aux échelles saisonnières et journalières. Les sols de versant jouent ainsi un rôle significatif dans le transfert du COD des sols vers les rivières, la source contributive n'étant pas spatialement limitée aux sols ripariens comme supposé dans le modèle de Boyer et al. (1996). Ce point est particulièrement important dans une perspective de modéliser les flux de carbone à l'échelle des bassins versants.

Enfin, les conclusions de ce travail ont mis en évidence l'existence d'un relais saisonnier des mécanismes de production du COD sous le double contrôle de l'hydroclimat et

de la pédologie. La vision classique de l'exportation du COD qui associe la diminution des concentrations en COD des cours d'eau à l'épuisement d'un réservoir de COD produit lors de la période sèche précédente (voir Boyer et al., 1996) n'apparaît ainsi pas valide. Par ailleurs, ce relais implique aussi qu'une augmentation de la température, invoquée par certains auteurs comme étant la raison principale de l'augmentation des concentrations en COD dans les cours d'eau (e.g. Evans et al., 2005), n'est pas à même d'impacter l'exportation annuelle du COD dans le bassin versant de Kervidy-Naizin. En effet, de fortes températures estivales vont potentiellement conduire à une plus forte production de COD d'origine microbien, mais dont la contribution à l'exportation du COD sera limitée par l'absence d'écoulement significatif du cours d'eau lors des périodes sèches. Au contraire, les flux de COD transitant à l'exutoire seront d'autant plus important que l'humidité du bassin, conditionnée par les pluies dont la fréquence et l'intensité sont supposées augmenter aussi (IPPC, 2007), sera élevée.

5.3 Points en suspens et perspectives

Mobilisation du réservoir de versant

Si nous avons pu identifier les sols de versant comme participant au transfert du COD des sols vers les cours d'eau, nous n'avons en revanche pas de connaissances sur comment s'effectue ce transfert à l'échelle du versant. Celui-ci peut se faire de trois façons (van Verseveld et al., 2008) : (1) par remontée de la nappe dans les horizons riches en COD, (2) par transport vertical du COD à travers le sol jusqu'à l'interface entre le sol et le substratum géologique, puis transport latéral en bas de pente, et (3) transport latéral au sein du profil de sol. La résolution de ce point est particulièrement importante dans la mesure où cela permettrait d'estimer plus précisément la vitesse de transfert du COD du domaine de versant vers le domaine de bas-fond.

Réservoirs de COD allochtone

Dans cette étude nous avons pu émettre des hypothèses quant aux origines des réservoirs sources alimentant le compartiment COD de eaux des sols de la zone humide au cours du cycle hydrologique. Nous avons ainsi supposé que le COD à faible SUVA et enrichi en ^{13}C mesuré dans les sols lors des périodes sèches aurait une origine microbienne. Cependant, cela reste à démontrer. De plus, une question largement ouverte est de savoir pourquoi ce réservoir est uniformément réparti le long du profil de sol lors de la période de reprise des

écoulements alors qu'une séparation nette entre horizons superficiels et profonds se fait dès le début de la saison humide.

De la même façon, la question des mécanismes de production et de mobilisation du COD supposé dérivé de la fraction humique de la MOS reste en suspens. Les interrogations principales qui émergent de nos résultats sont les suivantes : de quelle façon se fait la transition entre les réservoirs de COD «microbien» et «humique»? Ce dernier est-il de taille fini ou se régénère-t-il à un taux plus important que sa vitesse de transfert vers les cours d'eau par les écoulements? Le fait qu'on observe des teneurs en COD élevées lors de la mise en charge de la nappe laissent penser que le réservoir de COD «humique» est déjà présent dans le sol mais non accessible aux écoulements lors de la période de reprise des écoulements. Nous pouvons émettre l'hypothèse selon laquelle ce réservoir serait produit dans la microporosité du sol, a contrario du réservoir «microbien» qui lui serait produit dans les macropores. La remontée des eaux de nappe en surface dans le domaine de bas-fond serait le point clé permettant la diffusion du réservoir «humique» de la microporosité (site de production) vers la macroporosité du sol (sites de mobilisation), le rendant ainsi accessible à l'exportation du COD par les cours d'eau (voir aussi Worrall et al., 2008).

Un point important à élucider concerne l'identification des facteurs de contrôle sur le caractère limité ou non des réservoirs de COD allochtones. Plus particulièrement, la question ici est de savoir pourquoi les sols de versants semblent avoir un stock limité de COD, alors que les sols de zone humide affichent quant à eux des teneurs en COD relativement importantes ($> 10 \text{ mg L}^{-1}$) tout au long de l'année en dépit de la mobilisation continue de ce réservoir par les écoulements du bassin. L'hypothèse d'une différence de production primaire entre les deux domaines reste à vérifier (voir Sanderman et al., 2008, 2009). De plus, une question «annexe» concerne l'existence potentielle d'un relais dans les sources et mécanismes de production dans les sols de versant, qui n'a pu être abordée lors de la thèse faute de prélèvement direct des eaux des sols de versant. Savoir si ces deux réservoirs sont sensibles aux mêmes facteurs de contrôle, et dans quelle mesure, est un point clé pour améliorer notre compréhension des transferts de COD des sols vers les cours d'eau.

Apports du ^{14}C et du ^{15}N

La datation par le ^{14}C où encore l'analyse de la composition isotopique en ^{15}N du COD des sols de zone humide permettraient d'apporter des premiers éléments de réponse quant à une origine microbienne du COD produit lors de la période estivale et mobilisé lors de

la reprise des écoulements. En effet, ce réservoir devrait être caractérisé par des âges $\Delta^{14}\text{C}$ récents, car produit à partir de matériel encore vivant lors de la saison estivale, et par des valeurs de $\delta^{15}\text{N}_{\text{COD}}$ élevées du fait que la biomasse du sol est enrichie en ^{15}N par rapport à la MOS (e.g. Högberg, 1997; Dijkstra et al., 2006).

Universalité du $\delta^{13}\text{C}$ comme traceur des sources et de la dynamique du COD

La composition isotopique en ^{13}C du COD s'est avérée être un outil puissant pour la compréhension de la dynamique du COD dans les eaux de Kervidy-Naizin. Mais en est-il de même dans des bassins versants au contexte physiographique différent ? Les observations temporelles et spatiales réalisées sur le site de Kervidy-Naizin sont-elles transposables à d'autres sites ? Les similitudes observées entre notre site d'étude (bassin versant de plaine en contexte agricole) et le bassin de la vallée d'Urseren en Suisse (bassin versant alpin en contexte de prairie, Schaub and Alewell (2009)) en égard à la variation latérale des valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{MOS}}$ le long des versants fournit un premier élément de réponse, qui semble tendre vers l'affirmatif. Afin de tester le caractère universel ou non du $\delta^{13}\text{C}$ comme traceur des sources et de la dynamique du COD dans les cours d'eau, il convient dans un premier temps d'effectuer une analyse de la variabilité spatiale des valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{MOS}}$ dans des bassins versants contrastant par leur morphologie. L'existence d'un gradient amont-aval des valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{MOS}}$ le long du continuum rivière-zone riparienne-domaine de versant est une condition nécessaire au traçage des sources de COD par les isotopes du carbone. Cette analyse pourrait très bien se faire sur d'autres sites bretons, où nous disposons par ailleurs de connaissances sur leur fonctionnement ainsi que des moyens pour effectuer des suivis des eaux du bassins.

Bibliographie générale

- F. Accoe, P. Boeckx, O. van Cleemput, G. Hofman, Y. Zhang, R. hua Li, and C. Guan-xiong. Evolution of the $\delta^{13}\text{C}$ signature related to total carbon contents and carbon decomposition rate constants in a soil profile under grassland. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 16 :2184–2189, 2002.
- F. Accoe, P. Boeckx, O. van Cleemput, and G. Hofman. Relationship between soil organic C degradability and the evolution of the $\delta^{13}\text{C}$ signature in profiles under permanent grassland. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 17 :2591–2596, 2003.
- AFNOR. Qualité de l’eau, méthodes d’analyses 2, élément majeurs ; autres éléments et composés minéraux. Technical report, 1997.
- A. Ågren, I. Buffam, M. Jansson, and H. Laudon. Importance of seasonality and small streams for the landscape regulation of dissolved organic carbon export. *J. Geophys. Res.*, 112, 2007.
- G. J. Ågren, E. Bosatta, and J. Balesdent. Isotope discrimination during decomposition of organic carbon : a theoretical analysis. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 60 :1121– 1126, 1996.
- J. A. Aitkenhead and W. H. McDowell. Soil C :N ratio as a predictor of annual riverine DOC flux at local and global scales. *Glob. Biogeochem. Cycles*, 14 :128–138, 2000.
- J. A. Aitkenhead, D. Hope, and M. F. Billett. The relationship between dissolved organic carbon in stream water and soil organic carbon pools at different spatial scales. *Hydrol. Process.*, 13(8) :1289–1302, 1999.
- J. A. Aitkenhead, J. E. Alexander, and T. A. Clair. DOC and DON export from forested watersheds in Nova Scotia : Identifying controlling factors. *Glob. Biogeochem. Cycles*, 19, 2005.
- J. Akagi, A. Zsolnay, and F. Bastida. Quantity and spectroscopic properties of soil dissolved organic matter (DOM) as a function of soil sample treatments : Air-drying and pre-incubation. *Chemosphere*, 69 :1040–1046, 2007.
- M. T. Alarconherrera, J. K. Bewtra, and N. Biswas. Seasonal variations in humic substances and their reduction through water treatment processes. *Canadian Journal of Civil Engineering*, 21 :173–179, 1994.
- C. Alewell, R. Giesler, J. Klaminder, J. Leifeld, and M. Rollog. Stable carbon isotopes as indicators for environmental change in peatlands. *Biogeosciences*, 8 :1769–1778, 2011.
- M. Alvarez-Cobelas, D. G. Angeler, S. Sánchez-Carrillo, and G. Almendros. A worldwide view of organic carbon export from catchments. *Biogeochemistry*, 107 :175–293, 2010.

- P. Amiotte-Suchet, D. Aubert, J.-L. Probst, F. Gauthier-Lafaye, A. Probst, F. Andreux, and D. Viville. $\delta^{13}\text{C}$ pattern of dissolved inorganic carbon in a small granitic catchment : the Strengbach case study (Vosges mountains, France). *Chem. Geol.*, 159 :129–145, 1999.
- P. Amiotte-Suchet, N. Linglois, J. Leveque, and F. Andreux. C-13 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, 2007.
- R. Amundson. The carbon budget in soils. *Annual Reviews of Earth and Planetary Sciences*, 29 :535–562, 2001.
- S. Andersson, S. I. Nilsson, and P. Saetre. Leaching of dissolved organic carbon (DOC) and dissolved organic nitrogen (DON) in mor humus as aected by temperature and pH. *Soil Biol. Biochem.*, 32 :1–10, 2000.
- D. M. Andrews, H. Lin, Q. Zhu, L. Jin, and S. L. Brantley. Hot spots and hot moments of dissolved organic carbon export and soil organic carbon storage in the Shale Hills catchment. *Vadose Zone J.*, 10 :943–954, 2011.
- J. A. Andrews, R. Matamala, K. M. Westover, and W. H. Schlesinger. Temperature effects on the diversity of soil heterotrophs and the delta C-13 of soil-respired CO_2 . *Soil Biol. Biochem.*, 32 :699– 706, 2000.
- A. Aufdenkampe, E. Mayorga, P. Raymond, J. Melack, S. Doney, S. Alin, R. Aalto, and K. Yoo. Riverine coupling of biogeochemical cycles between land, oceans, and atmosphere. *Front Ecol Environ*, 9(1), 2011.
- M. J. Avena and L. K. Koopal. Desorption of humic acids from an iron oxide surface. *Envir. Sci. Technol.*, 32 :2572–2577, 1998.
- J. Balesdent and A. Mariotti. *Measurement of soil organic matter turnover using ^{13}C natural abundance*. In Mass Spectrometry of Soils, Boutton TW, Yamasaki S (eds). Marcel Dekker : New York, 1996.
- J. Balesdent, C. Girardin, and A. Mariotti. Site-related ^{13}C of tree leaves and soil organic matter in a temperate forest. *Ecology*, 74(6) :1713–1721, 1993.
- T. J. Battin, S. Luysaert, L. A. Kaplan, A. Aufdenkampe, A. Ritcher, and L. J. Tranvik. The boundless carbon cycle. *Nature Geoscience*, 2 :598–600, 2009.
- P. H. Bellamy, P. J. Loveland, R. I. Bradley, R. M. Lark, and G. J. D. Kirk. Carbon losses from all soils across England and Wales 1978-2003. *Nature*, 437 :245–248, 2007.
- S. Bertilsson and J. B. Jones. *Supply of dissolved organic matter to aquatic ecosystems : Autochthonous sources*. In S. E. G. Findlay and R. L. Sinsabaugh [eds.], Aquatic ecosystems : Interactivity of dissolved organic matter. Academic Press., 2003.
- M. Billet, C. M. Deacon, S. M. Palmer, J. J. C. Dawson, and D. Hope. Connecting organic carbon in stream water and soils in a peatland catchment. *J. Geophys. Res.*, 111, 2006.
- M. Billet, M. Garnett, and F. Harvey. UK peatland streams release old carbon dioxide to the atmosphere and young dissolved organic carbon to rivers. *Geophys. Res. Lett.*, 34 : 1–6, 2007.

- K. Bishop, J. Seibert, S. Köhler, and H. Laudon. Resolving the double paradox of rapidly mobilized old water with highly variable responses in runoff chemistry. *Hydrol. Process.*, 18 :185–189, 2004.
- N. Blair, A. Leu, E. Munoz, J. Olsen, E. Kwong, and D. Des Marais. Carbon isotope fractionation in heterotrophic microbial metabolism. *Applied Environmental Microbiology*, 50 :996–1001, 1985.
- B. Böstrom, D. Comstedt, and A. Ekblad. Isotope fractionation and ^{13}C enrichment in soil profiles during the decomposition of soil organic matter. *Oecologia*, 153 :89–98, 2007.
- S. Bouillon, A. Yambélé, R. G. M. Spencer, D. P. Gillikin, P. J. Hernes, J. Six, R. Merckx, and A. V. Borges. Organic matter sources, fluxes and greenhouse gas exchange in the Oubangui River (Congo River basin). *Biogeosciences*, 9 :2045–2062, 2012.
- G. Bourrié, F. Trolard, J. M. R. Génin, A. Jaffrezic, V. Maitre, and M. Abdelmoula. Iron control by equilibria between hydroxy-green rusts and solutions in hydromorphic soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63 :3417–3427, 1999.
- D. R. Bowling, D. E. Pataki, and J. T. Randerson. Carbon isotopes in terrestrial ecosystem pools and CO_2 fluxes. *New Phytol.*, 178 :24–40, 2008.
- E. W. Boyer, G. M. Hornberger, K. E. Bencala, and D. M. McKnight. Overview of a simple model describing variation of dissolved organic carbon in an upland catchment. *Ecological Modelling*, 86 :183–186, 1996.
- E. W. Boyer, G. M. Hornberger, K. E. Bencala, and D. M. McKnight. Response characteristics of DOC flushing in an alpine catchment. *Hydrol. Process.*, 11 :1635–1647, 1997.
- E. W. Boyer, G. M. Hornberger, K. E. Bencala, and D. M. McKnight. Effects of asynchronous snowmelt on flushing of dissolved organic carbon : a mixing model approach. *Hydrol. Process.*, 14 :3291–3308, 2000.
- P. D. Brooks, D. M. McKnight, and K. E. Bencala. The relationship between soil heterotrophic activity, soil dissolved organic carbon (DOC) leachate, and catchment-scale DOC export in headwater catchments. *Water Resour. Res.*, 35 :1895–1902, 1999.
- I. Buffam, J. N. Galloway, L. K. Blum, and K. J. McGlathery. A stormflow/baseflow comparison of dissolved organic matter concentrations and bioavailability in an Appalachian stream. *Biogeochemistry*, 269–306, 2001.
- P. G. C. Campbell, H. J. Hansen, B. Dubreuil, and W.O. Nelson. Geochemistry of Quebec North shore Salmon Rivers during snowmelt-organicacid pulse and aluminium mobilization. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 49 :1938–1952, 1992.
- A. T. Chow, K. K. Tanji, S. Gao, and R. A. Dahlgren. Temperature, water content and wet–dry cycle effects on DOC production and carbon mineralization in agricultural peat soils. *Soil Biol. Biochem.*, 38 :477–488, 2006.
- M. J. Christ and M. B. David. Fractionation of dissolved organic carbon in soil water. effect of extraction and storage methods. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 25 :3305–3319, 1994.
- M. J. Christ and M. B. David. Temperature and moisture effects on the production of dissolved organic carbon in a spodosol. *Soil Biol. Biochem.*, 28(9) :1191–1199, 1996.

- N. Christophersen, C. Neal, R. P. Hooper, R.D. Vogt, and S. Andersen. Modeling stream-water chemistry as a mixture of soilwater end-members - a step towards 2nd-generation acidification models. *Journal of Hydrology*, 116 :307–320, 1990.
- J. M. Clark, P. J. Chapman, A. L. Heathwaite, and J. K. Adamson. Suppression of dissolved organic carbon by sulfate induced acidification during simulated droughts. *Envir. Sci. Technol.*, 40 :1776–1783, 2006.
- J. M. Clark, S. N. Lane, P. J. Chapman, and J. K. Adamson. Link between doc in near surface peat and stream water in an upland catchment. *Sci. Total Environ.*, 404 :308–315, 2008.
- C. C. Cleveland, J. C. Neff, A. R. Townsend, and E. Hood. Composition, dynamics, and fate of leached dissolved organic matter in terrestrial ecosystems : results from a decomposition experiment. *Ecosystems*, 7 :275–285, 2004.
- J. J. Cole, Y. Prairie, and N. F. Caraco et al. Plumbing the global carbon cycle : integrating inland waters into the terrestrial carbon budget. *Ecosystems*, 10 :172–185, 2007.
- R. Cooper, V. Thoss, and H. Watson. Factors influencing the release of dissolved organic carbon and dissolved forms of nitrogen from a small upland headwater during autumn runoff events. *Hydrol. Process.*, 21 :622–633, 2007.
- H. Craig. Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass spectrometric analyses of carbon dioxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 12 :133–149, 1957.
- A. Crave and C. Gascuel-Oudou. The influence of topography on time and space distribution of soil surface water content. *Hydrol. Process.*, 11(2) :203–210, 1997.
- C. S. Cronan. *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 and Sons Ltd., Chichester, 1990.
- S. Cros-Cayot and C. Gascuel-Oudou. *Les transferts à la surface du sol*. In : Cheverry, C. (Ed.), Agriculture Intensive et Qualité des Eaux. INRA Editions, Paris, 1998.
- P. Curmi, P. Durand, C. Gascuel-Oudou, P. Merot, C. Walter, and A. Taha. Hydromorphic soils, hydrology and water quality : spatial distribution and functional modeling at different scales. *Nutr. Cycl. Agroecosys.*, 50 :127–147, 1998.
- J. Dahlen, S. Bertilsson, and C. Pettersson. Effects of UV-a irradiation on dissolved organic matter in humic surface waters. *Environment International*, 22 :501–506, 1996.
- B. J. Dalzell, T. R. Filley, and J. M. Harbor. Flood pulse influences on terrestrial organic matter export from an agricultural watershed. *J. Geophys. Res.*, 110, 2005.
- B. J. Dalzell, T. R. Filley, and J. M. Harbor. The role of hydrology in annual organic carbon loads and terrestrial organic matter export from a midwestern agricultural watershed. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71 :1448–1462, 2007.
- J. J. C. Dawson and P. Smith. Carbon losses from soil and its consequences for land-use management. *Sci. Total Environ.*, 382 :165–190, 2007.

- J. J. C. Dawson, C. Soulsby, D. Tetzlaff, M. Hrachowitz, S. M. Dunn, and I. A. Malcolm. Influence of hydrology and seasonality on doc exports from three contrasting upland catchments. *Biogeochemistry*, 90 :93–113, 2008.
- A. Dia, G. Gruau and G. Olivier-Lauquet, C. Riou, J. Molenat, and P. Curmi. The distribution of rare earth elements in groundwaters : Assessing the role of source-rock composition, redox changes and colloidal particles. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 64 :4131–4151, 2000.
- P. Dijkstra, A. Ishizu, R. Doucet, S. C. Hart, E. Schwartz, O. V. Menyailo, and B. A. Hungate. ^{13}C and ^{15}N natural abundance of the soil microbial biomass. *Soil Biol. Biochem.*, 38 :3257–3266, 2006.
- M. G. Dosskey and P. M. Bertsch. Forest sources and pathways of organic-matter transport to a blackwater stream : A hydrologic approach. *Biogeochemistry*, 24(1) :1–19, 1994.
- C. T. Driscoll, N. M. Johnson, G. E. Likens, and M. C. Feller. Effects of acidic deposition on the chemistry of headwater streams : A comparison between Hubbard Brook, New Hampshire, and Jamieson Creek, British Columbia. *Water Resour. Res.*, 24(2) :195–200, 1988a.
- C. T. Driscoll, R. D. Fuller, and D. M. Simone. Longitudinal variations in trace metal concentrations in a northern forested ecosystem. *Journal of Environmental Quality*, 17 : 101–107, 1988b.
- C. T. Driscoll, K. M. Driscoll, K. M. Roy, and M. J. Mitchell. Chemical response of lakes in the adirondack region of new york to declines in acid deposition.ork to declines in acid deposition. *Envir. Sci. Technol.*, 37(2036-2042), 2003.
- G. du Laing, J. Rinklebe, B. Vandecasteele, E. Meers, and F. M. G. Tack. Trace metal behaviour in estuarine and riverine floodplain soils and sediments : A review. *Sci. Total Environ.*, 407 :3972–3985, 2009.
- P. Durand and J.L.J. Torres. Solute transfer in agricultural catchments : The interest and limits of mixing models. *Journal of Hydrology*, 181 :1–22, 1996.
- J. R. Ehleringer, A. E. Hall, and G. D. Farquhar. *Stable isotopes and plant carbon/water relations*. Academic Press, San Diego, California, USA, 1993.
- K. N. Eshleman and H. F. Hemond. The role of organic acids in the acid-base status of surface waters at Bickford watershed, Massachusetts. *Water Resour. Res.*, 21(10) : 1503–1510, 1985.
- C. D. Evans, D. T. Monteith, and D. M. Cooper. Long-term increases in surface water dissolved organic carbon : Observations, possible causes and environmental impacts. *Environmental Pollution*, 137 :55–71, 2005.
- J. B. Fellman, E. Hood, R. T. Edwards, and D. V. D’Amore. Changes in the concentration, biodegradability, and fluorescent properties of dissolved organic matter during stormflows in coastal temperate watersheds. *J. Geophys. Res.*, 114, 2009.
- S. Fiedler and K. Kalbitz. Concentrations and properties of dissolved organic matter in forest soils as affected by the redox regime. *Soil Science*, 168 :793–801, 2003.

- S. Findley, M. L. Pace, D. Lints, J. J. Cole, N. F. Caraco, and B. Peierls. Weak coupling of bacterial and algal production in a heterotrophic ecosystem : The Hudson River estuary. *Limnol. Oceanogr.*, 36 :268–278, 1991.
- R. J. Francey, C. E. Allison, D. M. Etheridge, C.M. Trudinger, I. G. Enting, M. Leuenberger, R. L. Langenfelds, E. Michel, and L. P. Steele. A 1000-year high precision record of $\delta^{13}\text{C}$ in atmospheric CO_2 . *Tellus*, 51B :170–193, 1999.
- H. Frideli, H. Lötsher, H. Oeschger, U. Siegenthaler, and B. Stauffer. Ice core record of the $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratio of atmospheric CO_2 in the past two centuries. *Nature*, 324 :237–238, 1986.
- M. Frögberg, D. B. Kleja, and F. Hagedorn. The contribution of fresh litter to dissolved organic carbon leached from a coniferous forest floor. *European Journal of Soil Science*, 58 :108–114, 2007.
- C. Gascuel-Oudou, P. Merot, A. Crave, P. Gineste, A. Taha, and Z. Zhang. *Les zones contributives de fonds de vallée : localisation, structure et fonctionnement hydrodynamique*. In : Cheverry, C. (Ed.), *Agriculture Intensive et Qualité des Eaux*. INRA Editions, Paris,, 1998.
- A. Gauthier, P. Amiotte-Suchet, P. N. Nelson, J. Lévêque, B. Zeller, and C. Hénault. Dynamics of the water extractable organic carbon pool during mineralisation in soils from a Douglas fir plantation and an oak-beech forest—an incubation experiment. *Plant Soil*, 2010.
- A. Ghani, M. Dexter, R. A. Carran, and P. W. Theobald. Dissolved organic nitrogen and carbon in pastoral soils : the New Zealand experience. *European Journal of Soil Science*, 58(3) :832–843, 2007.
- R. Giesler, L. Bjorkvald, H. Laudon, and C.-M. Morth. Spatial and seasonal variations in stream water $\delta^{34}\text{S}$ -dissolved organic matter in Northern Sweden. *Envir. Sci. Technol.*, 43 :447–452, 2009.
- G. Gleixner, H. J. Danier, R. A. Werner, and H. L. Schmidt. Correlations between the C-13 content of primary and secondary plant products in different cell compartments and that in decomposing basidiomycetes. *Plant Physio.*, 102 :1287–1290, 1993.
- M. Gödde, M. B. David, M. J. Christ, M. Kaupenjohann, and G. F. Vance. Carbon mineralization from the forest floor under red spruce in the northeastern USA. *Soil Biol. Biochem.*, 28(9) :1181–1189, 1996.
- E. R. Graber, I. Dror, F. C. Bercovich, and M. Rosner. Enhanced transport of pesticides in a field trial with treated sewage sludge. enhanced transport of pesticides in a field trial with treated sewage sludge. enhanced transport of pesticides in a field trial with treated sewage sludge. *Chemosphere*, 44(4) :805–811, 2001.
- G. Gruau, A. Dia, G. Olivie-Lauquet, M. Davranche, and G. Pinay. Controls on the distribution of rare earth elements in shallow groundwater : new constraints from small catchment studies. *Water Research*, 38 :3576–3586, 2004.
- G. Gruau, F. Birgand, E. Jardé, and E. Novince. *Pollution des captages d’eau brute de Bretagne par les matières organiques*. Rapport DRASS, 2004a.

- M. Grybos, M. Davranche, G. Gruau, and P. Petitjean. Is trace metal release in wetland soils controlled by organic matter mobility or Fe-oxyhydroxide reduction ? *J. Coll. Interf. Sci.*, 314 :490–501, 2007.
- M. Grybos, M. Davranche, G. Gruau, P. Petitjean, and M. Pédrot. Increasing pH drives organic matter solubilization from wetland soils under reducing conditions. *Geoderma*, 154 :13–19, 2009.
- B. Gu, J. Schmitt, Z. Chen, L. Liang, and J. McCarthy. Adsorption and desorption of natural organic matter on iron oxide : Mechanisms and models. *Envir. Sci. Technol.*, 28 :38–46, 1994.
- G. Guggenberger and K. Kaiser. Dissolved organic matter in soil : challenging the paradigm of sorptive preservation. *Geoderma*, 113 :293–310, 2003.
- L. Guo and R. W. Macdonald. Sources and transport of terrigenous organic matter in the upper Yukon River : evidence from isotope ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{14}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$) composition of dissolved, colloidal and particulate phases. *Glob. Biogeochem. Cycles*, 20, 2006.
- L. Guo, J. K. Lehner, D. M. White, and D. S. Garland. Heterogeneity of natural organic matter from the Chena River, Alaska. *Water Research*, 37 :1015–1022, 2003.
- F. Hagedorn, K. Kaiser, H. Feyen, and P. Schleppi. Effects of redox conditions and flow processes on the mobility of dissolved organic carbon and nitrogen in a forest soil. *J. Environ. Qual.*, 29 :288–297, 2000a.
- F. Hagedorn, P. Schleppi, P. Waldner, and H. Fluhler. Export of dissolved organic carbon and nitrogen from gleysol dominated catchments : The significance of water flow paths. *Biogeochemistry*, 50 :137–161, 2000b.
- F. Hagedorn, M. Saurer, and P. Blaser. A ^{13}C tracer study to identify the origin of dissolved organic carbon in forested mineral soils. *European Journal of Soil Science*, 55 :91–100, 2004.
- F. Hagedorn, P. A. W. van Hees, I. T. Handa, and S. Hättenschwiler. Elevated atmospheric CO_2 fuels leaching of old dissolved organic matter at the alpine treeline. *Glob. Biogeochem. Cycles*, 22, 2008.
- E. Hangen, M. Lindenlaub, C. Leibundgut, and K. von Wilpert. Investigating mechanisms of stormflow generation by natural tracers and hydrometric data : a small catchment study in the Black Forest, Germany. *Hydrol. Process.*, 15 :183–199, 2001.
- K. Heikkinen. Organic matter, iron and nutrient transport and nature of dissolved organic matter in the drainage basin of a boreal humic river in northern Finland. *Sci. Total Environ.*, 152 :81–89, 1994.
- J.-F. Hélie and C. Hillaire-Marcel. Sources of particulate and dissolved organic carbon in the St Lawrence river : isotopic approach. *Hydrol. Process.*, 20 :1945–1959, 2006.
- P. J. Hernes, R. G. M. Spencer, R. Y. Dyda, B. A. Pellerin, P. A. M. Bachand, and B. A. Bergamaschi. The role of hydrologic regimes on dissolved organic carbon composition in an agricultural watershed. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 72 :5266–5277, 2008.
- M. J. Hinton, S. L. Schiff, and M. C. English. The significance of storms for the concentration and export of dissolved organic carbon from two Precambrian Shield catchments. *Biogeochemistry*, 36(1) :67– 88, 1997.

- M. J. Hinton, S. L. Schiff, and M. C. English. Sources and flowpaths of dissolved organic carbon during storms in two forested watersheds of the Precambrian Shield. *Biogeochemistry*, 41(2) :175–197, 1998.
- P. Högberg. ^{15}N natural abundance in soil-plant systems. *New Phytol.*, 137 :179–203, 1997.
- P. Högberg and A. Ekblad. Substrate-induced respiration measured in situ in a C3-plant ecosystem using additions of C4-sucrose. *Soil Biol. Biochem.*, 28 :1131–1138, 1996.
- P. Högberg, A. H. Plamboeck, A. F. S. Taylor, and P. M. A. Frasson. Natural ^{13}C abundance reveals trophic status of fungi and hostorigin of carbon in mycorrhizal fungi in mixed forests. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 96 :8534–8539, 1999.
- D. Hongve. Production of dissolved organic carbon in forested catchments. *Journal of Hydrology*, 224 :91–99, 1999.
- E. Hood, D. M. McKnight, and M. W. Williams. Sources and chemical character of dissolved organic carbon across an alpine/subalpine ecotone, Green Lakes Valley, Colorado Front Range, United States. *Water Resour. Res.*, 39, 2003.
- E. Hood, M. N. Gooseff, and S. L. Johnson. Changes in the character of stream water dissolved organic carbon during flushing in three small watersheds, Oregon. *J. Geophys. Res.*, 111, 2006.
- D. Hope, M. F. Billet, and M. S. Cresser. A review of the export of carbon in river water : Fluxes and processes. *Environmental Pollution*, 84(3) :301–324, 1994.
- D. Hope, M. F. Billet, R. Milne, and T. A. W. Brown. Exports of organic carbon in British rivers. *Hydrol. Process.*, 11 :325–344, 1997.
- G. M. Hornberger, K. E. Bencala, and D. McKnight. Hydrological controls on dissolved organic-carbon during snowmelt in the Snake River near Montezuma, Colorado. *Biogeochemistry*, 25(3) :147–165, 1994.
- J. Hruska, S. Köhler, H. Laudon, and K. Bishop. Is a universal model of organic acidity possible : comparison of the acid/base properties of dissolved organic carbon in the boreal and temperate zones. *Envir. Sci. Technol.*, 37 :1726–1730, 2003.
- S. Inamdar and M. Mitchell. Contributions of riparian and hillslope waters to storm runoff across multiple catchments and storm events in a glaciated forested watershed. *Journal of Hydrology*, 341 :116–130, 2007.
- S. Inamdar and M. J. Mitchell. Hydrologic and topographic controls on storm-event exports of dissolved organic carbon DOC and nitrate across catchment scales. *Water Resour. Res.*, 42, 2006.
- S. Inamdar, S. F. Christopher, and M. J. Mitchell. Export mechanisms for dissolved organic carbon and nitrate during summer storm events in a glaciated forested catchment in New York, USA. *Hydrol. Process.*, 18 :2651–2661, 2004.
- S. Inamdar, N. O’Leary, M. Mitchell, and J. T. Riley. The impact of storm events on solute exports from a glaciated forested watershed in western New York, USA. *Hydrol. Process.*, 20 :3423–3439, 2006.

- S. Inamdar, J. Rupp, and M. Mitchell. Differences in dissolved organic carbon and nitrogen responses to storm-event and groundwater conditions in a forested, glaciated watershed in western New York. *J. Amer. Water Res. Ass.*, 44(6) :1458–1473, 2008.
- S. Inamdar, S. Singh, S. Dutta, D. Levina, M. Mitchell, D. Scott, H. Bais, and P. McHale. Fluorescence characteristics and sources of dissolved organic matter for stream water during storm events in a forested mid Atlantic watershed. *J. Geophys. Res.*, 116, 2011.
- IPPC. *IPCC : Climate Change 2007 : The Physical Science Basis, Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. (eds Solomon S, Qin D, Manning M, Chen Z, Marquis M, Averyt KB, Tignor M, Miller HL), Cambridge University Press, Cambridge, UK, and New York, NY, USA, 2007.
- E. Jardé, G. Gruau, and L. Mansuy-Huault. Detection of manure-derived organic compounds in rivers draining agricultural areas of intensive manure spreading. *Applied Geochemistry*, 22 :1814–1824, 2007.
- P. M. Jardine, N. L. Weber, and J. F. McCarthy. Mechanism of dissolved organic carbon adsorption on soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 53 :1378–1385, 1989.
- K. Kaiser, G. Guggenberger, and W. Zech. Sorption of DOM and DOM fractions to forest soils. *Geoderma*, 74 :281–303, 1996.
- K. Kaiser, G. Guggenberger, L. Haumaier, and W. Zech. Seasonal variations in the chemical composition of dissolved organic matter in organic forest floor layer leachates of old-growth Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) and european beech (*Fagus sylvatica* L.) stands in northeastern Bavaria, Germany. *Biogeochemistry*, 55 :103–143, 2001a.
- K. Kaiser, G. Guggenberger, and W. Zech. Isotopic fractionation of dissolved organic carbon in shallow forest soils as affected by sorption. *European Journal of Soil Science*, 52 :585–597, 2001b.
- K. Kalbitz and S. Knappe. Influence of soil properties on the release of dissolved organic matter (DOM) from the topsoil. *Z. Pflanzenernaehr. Bodenkd.*, 160 :475–483, 1997.
- K. Kalbitz, S. Solinger, J. H. Park, B. Michalzik, and E. Matzner. Controls on the dynamics of dissolved organic matter in soils : A review. *Soil Science*, 165(4) :277–304, 2000.
- K. Kalbitz, B. Glaser, and R. Bol. Clear-cutting of a Norway spruce stand : implications for controls on the dynamics of dissolved organicmatter in the forest floornorway spruce stand : implications for controls on the dynamics of dissolved organicmatter in the forest floor. *European Journal of Soil Science*, 55 :401–413, 2004.
- K. Kalbitz, A. Meyer, R. Yang, and P. Gerstberger. Response of dissolved organic matter in the forest floor to long-term manipulation of litter and throughfall inputs. *Biogeochemistry*, 86 :301–318, 2007.
- L. Kaplan and J. D. Newbold. Measurement of streamwater biodegradable dissolved organic carbon with a plug-flow bioreactor. *Water Research*, 29 :2696–2706, 1995.
- M. Katsuyama and N. Othe. Determining the sources of stormflow from the fluorescence properties of dissolved organic carbon in a forested headwater catchment. *Journal of Hydrology*, 268 :192–202, 2002.

- M. Katsuyama, N. Othe, and S. Kobashi. A three-component end-member analysis of streamwater hydrochemistry in a small Japanese forested headwater catchment. *Hydrol. Process.*, 15 :249–260, 2001.
- A. T. Kuiters. Dissolved organic matter in forest soils : sources, complexing properties and action on herbaceous plants. *Chem. Ecol.*, 8 :171–184, 1993.
- K. Lajtha, S. Crow, Y. Yano, S. S. Kaushal, E. W. Sulzman, P. Sollins, and J. D. H. Spears. Detrital controls on soil solution n and dissolved organic matter in soils : a field experiment. *Biogeochemistry*, 76 :261–281, 2005.
- H. Laudon, S. Köhler, and I. Buffam. Seasonal TOC export from seven boreal catchments in northern sweden. *Aquatic Sci.*, 66(2) :223–230, 2004.
- H. Laudon, M. Berggren, A. Ågren, I. Buffam, K. Bishop, T. Grabs, M. Jansson, and S. Köhler. Patterns and dynamics of dissolved organic carbon DOC in boreal streams : The role of processes, connectivity, and scaling. *Ecosystems*, 12 :880–893, 2011.
- A. J. Lawlor and E. Tipping. Metals in bulk deposition and surface waters at two upland locations in Northern England. *Environmental Pollution*, 121 :153–168, 2003.
- J. A. Leenheer and J-P. Croué. Characterizing dissolved aquatic organic matter. *Envir. Sci. Technol.*, 37 :18A–26A, 2003.
- E. Lichtfouse, S. Dou, C. Girardin, M. Grably, J. Balesdent, F. Behar, and M. Vandembroucke. Unexpected ^{13}C -enrichment of organic components from wheat crop soils : evidence for the in situ origin of soil organic matter-enrichment of organic components from wheat crop soils : evidence for the in situ origin of soil organic matter. *Organic Geochemistry*, 23 :865–868, 1995.
- E. Lloret, C. Dessert, J. Gaillardet, P. Albéric, O. Crispi, C. Chaduteau, and M. F. Benediti. Comparison of dissolved inorganic and organic carbon yields and fluxes in the watersheds of tropical volcanic islands, examples from Guadeloupe (French West Indies). *Chemical Geology*, 280 :67–78, 2011.
- B. Ludwig, B. Heil, H. Flessa, and F. Beese. Dissolved organic carbon in seepage water - production and transformation during soil passage. *Acta Hydrochimica Hydrobiologica*, 28 :77–82, 2000.
- W. Ludwig, J-L. Probst, and S. Kempe. Predicting the oceanic input of organic carbon by continental erosion. *Glob. Biogeochem. Cycles*, 10 :23–41, 1996.
- D. G. Lumsdon, M. I. Stutter, R. J. Cooper, and J. R. Manson. Model assessment of biogeochemical controls on dissolved organic carbon partitioning in an acid organic soil. *Envir. Sci. Technol.*, 39 :8057–8063, 2005.
- E. Lundquist, L. E. Jackson, and K. M. Scow. Wet-dry cycles affect dissolved organic carbon in two California agricultural soils. *Soil Biol. Biochem.*, 31 :1031–1038, 1999.
- B. Marschner and A. Bredow. Temperature effects on release and ecologically relevant properties of dissolved organic carbon in sterilized and biologically active soil samples. *Soil Biol. Biochem.*, 34 :459–466, 2002.

- C. Martin, L. Aquilina, C. Gascuel-Oudou, J. Molenat, and M. Fauchaux. Seasonal and interannual variations of nitrate and chloride in stream waters related to spatial and temporal patterns of groundwater concentrations in agricultural catchments. *Hydrol. Process.*, 18(7) :1237–1254, 2004.
- P. A. Maurice, S. E. Cabaniss, J. Drummond, and E. Ito. Hydrogeochemical controls on the variations in chemical characteristics of natural organic matter at a small freshwater wetland. *Chemical Geology*, 187 :59–77, 2002.
- M. E. McClain, E. W. Boyer, C. L. Dent, S. E. Gergel, N. B. Grimm, P. M. Groffman, S. C. Hart, J. W. Harvey, C. A. Johnston, E. Mayorga, W. H. McDowell, and G. Pinay. Biogeochemical hot spots and hot moments at the interface of terrestrial and aquatic ecosystems. *Ecosystems*, 6 :301–312, 2003.
- W. H. McDowell and G. E. Likens. Origin, composition, and flux of dissolved organic carbon in the Hubbard Brook Valley. *Ecological Monograph*, 58 :177–195, 1988.
- W. H. McDowell and T. Wood. Soil processes control dissolved organic carbon concentration in stream water. *Soil Science*, 137 :23–32, 1984.
- B. L. McGlynn and J. J. McDonnell. Role of discrete landscape units in controlling catchment dissolved organic carbon dynamics. *Water Resour. Res.*, 39 :1090, 2003a.
- B. L. McGlynn and J. J. McDonnell. Quantifying the relative contributions of riparian and hillslope zones to catchment runoff. *Water Resour. Res.*, 39 :1310, 2003b.
- D. M. McKnight, E. W. Boyer, P. K. Westerhoff, T. Kulbe P. T. Doran, and D. T. Andersen. Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity. *Limnol. Oceanogr.*, 46 :38–48, 2001.
- P. Mérot, P. Durand, and C. Morisson. Four-component hydrograph separation using isotopic and chemical determinations in an agricultural catchment in western France. *Physics and Chemistry of The Earth*, 20 :415–425, 1995.
- J. L. Meyer and C. M. Tate. The effects of watershed disturbance on dissolved organic carbon dynamics of a stream. *Ecology*, 64 :33–44, 1983.
- B. Michalzik and E. Matzner. Dynamics of dissolved organic nitrogen and carbon in a Central European Norway spruce ecosystem. *European Journal of Soil Science*, 50 :579–590, 1999.
- B. Michalzik, K. Kalbitz, J.-H. Park, S. Solinger, and E. Matzner. Fluxes and concentrations of dissolved organic carbon and nitrogen – a synthesis for temperate forests. *Biogeochemistry*, 52 :173–205, 2001.
- J. Molénat, P. Davy, C. Gascuel-Oudou, and P. Durand. Study of three subsurface hydrologic systems based on spectral and cross-spectral analysis of time series. *Journal of Hydrology*, 200 :152–164, 1999.
- J. Molénat, C. Gascuel-Oudou, P. Durand, P. Davy, and G. Gruau. Mechanisms of nitrate transfer from soils to stream in an agricultural watershed of French Brittany. *Water Air Soil Poll.*, 133 :161–183, 2002.
- J. Molénat, C. Gascuel-Oudou, L. Ruiz, and G. Gruau. Role of water table dynamics on stream nitrate export and concentration in agricultural headwater catchment (France). *Journal of Hydrology*, 348 :363–378, 2008.

- J. Moller, M. Miller, and A. Kjoller. Fungal-bacterial interaction on beech leaves : Influence on decomposition and dissolved organic carbon quality. *Soil Biol. Biochem.*, 31 :367–374, 1999.
- D. T. Monteith, J. L. Stoddard, C. D. Evans, H. A. de Wit, M. Forsius, T. Hogasen, A. Wilander, B. L. Skjelkvåle, D. S. Jeffries, J. Vuorenmaa, B. Keller, J. Kopacek, and J. van Vesely. Dissolved organic carbon trends resulting from changes in atmospheric deposition chemistry. *Nature*, 450 :537–540, 2007.
- W. G. Mook. *Isotopes de l'environnement dans le cycle hydrologique - théorie, méthodes, revue*. UNESCO – IAEA, 2001.
- T. R. Moore. Concentrations, fluxes and characteristics of dissolved organic carbon in forested and disturbed catchments, Westland, New Zealand. i. Maimai. *Water Resour. Res.*, 25 :1321–1330, 1989.
- T. R. Moore and M. Dalva. Some controls on the release of dissolved organic carbon by plant tissues and soils. *Soil Science*, 166(1) :38–47, 2001.
- B. Morel. *Transport de Carbone Organique Dissous dans un bassin versant agricole à nappe superficielle*. PhD thesis, INRA / Agrocampus Ouest, 2008.
- B. Morel, P. Durand, A. Jaffrezic, G. Gruau, and J. Molenat. Sources of dissolved organic carbon during stormflow in a headwater agricultural catchment. *Hydrol. Process.*, 23 :2888–2901, 2009.
- M. Müller, C. Alewell, and F. Hagedorn. Effective retention of litter-derived dissolved organic carbon in organic layers. *Soil Biol. Biochem.*, 41 :1066–1074, 2009.
- J.-M. Münch, K. U. Totsche, and K. Kaiser. Physicochemical factors controlling the release of dissolved organic carbon from columns of forest subsoils. *European Journal of Soil Science*, 53 :311–320, 2002.
- J. C. Neff, J. C. Finlay, S. A. Zimov, S. P. Davydov, J. J. Carrasco, E. A. G. Schuur, and A. I. Davydova. Seasonal changes in the age and structure of dissolved organic carbon in Siberian rivers and streams. *Geophys. Res. Lett.*, 33, 2006.
- P. N. Nelson, J. A. Baldock, and J. M. Oades. Concentration and composition of dissolved organic carbon in streams in relation to catchment soil properties. *Biogeochemistry*, pages 27–50, 1993.
- H. V. Nguyen, J. Hur, and H. Shin. Changes in spectroscopic and molecular weight characteristics of dissolved organic matter in a river during a storm event. *Water Air Soil Poll.*, 212(4) :395–406, 2010.
- G. Olivie-Lauquet, G. Gruau, A. Dia, C. Riou, A. Jaffrezic, and O. Henin. Release of trace elements in wetlands : role of seasonal variability. *Water Research*, 35(4) :943–952, 2001.
- V. J. Pacific, K. G. Jensco, and B. L. McGlynn. Variable flushing mechanisms and landscape structure control stream DOC export during snowmelt in a set of nested catchments. *Biogeochemistry*, 99 :193–211, 2010.
- J.-H. Park, K. Kalbitz, and E. Matzner. Resource control on the production of dissolved organic carbon and nitrogen in a deciduous forest floor. *Soil Biol. Biochem.*, 34 :813–822, 2002.

- J. Pausch and Y. Kuzyakov. Soil organic carbon decomposition from recently added and older sources estimated by $\delta^{13}\text{C}$ values of CO_2 and organic matter. *Soil Biol. Biochem.*, 55 :40–47, 2012.
- H. Pauwels, W. Kloppmann, J. C. Foucher, A. Martelat, and V. Fritsche. Field tracer test for denitrification in a pyrite-bearing schist aquifer. *Applied Geochemistry*, 13 :767–778, 1998.
- M. Pédrot, A. Dia, M. Davranche, O. Pourret, O. Henin, M. Le Coz-Bouhnik, and G. Gruau. Trace metal colloidal release in a temperate soil : an experimental kinetic insight. *J. Coll. Interf. Sci.*, 208 :187–207, 2008.
- A. Piccollo. *Interactions between organic pollutants and humic substances in the environment*. In : Senesi, N., Miano, T.M. (Eds.), *Humic Substances in the Environment and Implications on Human Health*. Elsevier, Amsterdam, 1994.
- M. A. Poage and X. Feng. A theoretical analysis of steady state $\delta^{13}\text{C}$ profiles of soil organic matter. *Glob. Biogeochem. Cycles*, 18, 2004.
- M. Potthoff, N. Loftfield, F. Buegger, B. Wick, B. John, R. G. Joergensen, and H. Flessa. The determination of $\delta^{13}\text{C}$ in soil microbial biomass using fumigation-extraction. *Soil Biol. Biochem.*, 35 :947–954, 2003.
- R. G. Qualls. Biodegradability of fractions of dissolved organic carbon leached from decomposing leaf litter. *Envir. Sci. Technol.*, 39 :1616–1622, 2005.
- R. G. Qualls and B. L. Haines. Geochemistry of dissolved organic nutrients in water percolating through a forest ecosystems. *Soil Sci. Soc. Am.*, 55 :1112–1123, 1991.
- R. G. Qualls, B. L. Haines, and W. T. Swank. Fluxes of dissolved organic nutrients and humic substances in a deciduous forest. *Ecology*, 72 :254–266, 1991.
- C. Quantin, T. Becquer, J. H. Rouiller, and J. Berthelin. Oxide weathering and trace metal release by bacterial reduction in a New Caledonia Ferralsol. *Biogeochemistry*, 53 :323–340, 2001.
- P. Raymond and J. E. Bauer. Use of ^{14}C and ^{13}C natural abundances for evaluating riverine, estuarine, and coastal DOC and POC sources and cycling : a review and synthesis. *Organic Geochemistry*, 32 :469–485, 2001.
- P. Raymond and J. E. Saiers. Event controlled DOC export from forested watersheds. *Biogeochemistry*, 100 :197–209, 2010.
- T. Reemtsma, A. Bredow, and M. Gehring. The nature and kinetics of organic matter release from soil by salt solutions. *European Journal of Soil Science*, 50 :53–64, 1999.
- T.V. Royer and M. B. David. Export of dissolved organic carbon from agricultural streams in Illinois, USA. *Aquatic Sci.*, 67 :465–471, 2005.
- J. Sanderman, J. A. Baldock, and R. Amundson. Dissolved organic carbon chemistry and dynamics in contrasting forest and grassland soils. *Biogeochemistry*, 89 :181–198, 2008.
- J. Sanderman, K. A. Lohse, J. A. Baldock, and R. Amundson. Linking soils and streams : Sources and chemistry of dissolved organic matter in a small coastal watershed. *Water Resour. Res.*, 45, 2009.

- D. R. Sandquist and J. D. Ehleringer. Carbon isotope discrimination in the C4 shrub *Atriplex confertifolia* (Torr. and Frem.) Wats. along a salinity gradient. *Great Basin Nat.*, 55 :135–141, 1995.
- H. Santrúcková, M. I. Bird, J. Frouz, V. Sustr, and K. Tajovsky. Natural abundance of ^{13}C in leaf litter as related to feeding activity of soil invertebrates and microbial mineralisation. *Soil Biol. Biochem.*, 32 :1793–1797, 2000a.
- H. Santrúcková, M. I. Bird, and J. Lloyd. Microbial processes and carbon-isotope fractionation in tropical and temperate grass-land soils. *Functional Ecology*, 14 :108–114, 2000b.
- M. Schaub and C. Alewell. Stable carbon isotopes as an indicator for soil degradation in an alpine environment (Urseren Valley, Switzerland). *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 23 :1499–1507, 2009.
- S. L. Schiff, R. Aravena, S. E. Trumbore, and P. J. Dillon. Dissolved organic carbon cycling in forested watersheds : A carbon isotope approach. *Water Resour. Res.*, 26 :2949–2957, 1990.
- S. L. Schiff, R. Aravena, S. E. Trumbore, M. J. Hinton, R. Elgood, and P. J. Dillon. Export of DOC from forested catchments on the Precambrian Shield of Central Ontario : Clues from ^{13}C and ^{14}C . *Biogeochemistry*, 36 :43–65, 1997.
- D. W. Schindler, S. E. Bayley, P. J. Curtis, B. R. Parker, P. M. Stainton, and C. A. Kelly. Natural and man-caused factors affecting the abundance and cycling of dissolved organic substances in Precambrian Shield lakes. *Hydrobiologia*, 229 :1–21, 1992.
- E. Schwartz, S. Blazewicz, R. Doucett, B. A. Hungate, S. C. Hart, and P. Dijkstra. Natural abundance $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{13}\text{C}$ of DNA extracted from soil. *Soil Biol. Biochem.*, 39 :3101–3107, 2007.
- M. J. Scott, M. N. Jones, C. Woof, and E. Tipping. Concentrations and fluxes of dissolved organic carbon in drainage water from an upland peat system. *Environment International*, 24 :537–546, 1998.
- S. D. Sebestyen, E. W. Boyer, and J. B. Shanley. Responses of stream nitrate and DOC loadings to hydrological forcing and climate change in an upland forest of the northeastern United States. *J. Geophys. Res.*, 114, 2009.
- M. Shafer, J. T. Overdier, J. P. Hurley, D. Armstrong, and D. Webb. The influence of dissolved organic carbon, suspended particulates, and hydrology on the concentration, partitioning and variability of trace metals in two contrasting Wisconsin watersheds (USA). *Chemical Geology*, 136 :71–97, 1997.
- M. S. Siddiqui, G. L. Amy, and B. D. Murphy. Ozone enhanced removal of natural organic matter from drinking water sources. *Water Research*, 31 :3098–3106, 1997.
- B. L. Skjelkvåle, J. L. Stoddard, and T. Andersen. Trends in surface waters acidification in Europe and North America. *Water Air Soil Poll.*, 130(787–792), 2001.
- B. N. Smith and S. Epstein. Two categories of $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios for higher plants. *Plant Physio.*, 47 :380–384, 1971.

- M. I. Stutter, D. G. Lumsdon, and R. J. Cooper. Temperature and soil moisture effects on dissolved organic matter release from a moorland Podzol O horizon under field and controlled laboratory conditions. *European Journal of Soil Science*, 58 :1007–1016, 2007.
- M. I. Stutter, D. G. Lumsdon, and A. P. Rowland. Three representative UK moorland soils show differences in decadal release of dissolved organic carbon in response to environmental change. *Biogeosciences*, 8 :3661–3675, 2011.
- M. I. Stutter, S. M. Dunn, and D. G. Lumsdon. Dissolved organic carbon dynamics in a UK podzolic moorland catchment : linking storm hydrochemistry, flow path analysis and sorption experiments. *Biogeosciences*, 9 :2159–2175, 2012.
- H. E. Suess. Radiocarbon concentration in modern wood. *Science*, 122 :415–417, 1955.
- L. Taghavi, J.-L. Probst, G. Merlina, A.-L. Marchand, G. Durbe, and A. Probst. Flood event impact on pesticide transfer in a small agricultural catchment (Montousse at Aurade, south west France). *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 90 :390–405, 2010.
- M. Thevenot, S. Dousset, N. Hertkorn, P. Schmitt-Kopplin, and F. Andreux. Interactions of diuron with dissolved organic matter from organic amendments. *Sci. Total Environ.*, 407 :4297–4302, 2009.
- E. M. Thurman. *Organic geochemistry of natural waters*. Dordrecht (The Netherlands) : Nijhoff/Dr W Junk, 1985.
- E. Tipping. Modelling the properties and behavior of dissolved organic matter in soils. *Mitteilgn. Dtsch. Bodenk. Gesellsch.*, 87 :237–252, 1998.
- E. Tipping and C. Woof. Humic substances in acid organic soils : modelling their release to the soil solution in terms of humic charge. *J. Soil Sci.*, 41 :573–586, 1990.
- E. Tipping, C. Woof, E. Rigg, A. F. Harrison, P. Ineson, K. Taylor, D. Benham, J. Poskitt, A. P. Rowland, R. Bol, and D. D. Harkness. Climatic influences on the leaching of dissolved organic matter from upland uk moorland soils, investigated by a field manipulation experiment. *Environment International*, 25(1) :83–95, 1999.
- S. E. Trumbore, S. L. Schiff, R. Aravena, and R. Elgood. Sources and transformation of dissolved organic carbon in the Harp Lake forested catchment : the role of soils. *Radiocarbon*, 34 :626–635, 1992.
- K. Tu and T. Dawson. *Partitioning ecosystem respiration using stable carbon isotope analysis of CO₂*. In : Flanagan LB, Ehleringer JR, Pataki DE (eds) Stable isotopes and biosphere–atmosphere interactions : processes and biological controls. Academic, London, 2005.
- M.-C. Turmel, J. M. L. Turgeon, C. François, and B. Cloutier-Hurteau. Seasonal variations of the transport of dissolved organic carbon in the intermittent stream draining the hermine headwater catchment on the Canadian Shield. *Rev. Sci. Eau*, 18 :353–380, 2005.
- D. Ussiri and C. E. Johnson. Sorption of organic carbon fractions by spodosol mineral horizons. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 68 :253–262, 2004.
- P. A. W. van Hees, D. L. Jones, R. Finlay, D. L. Godbold, and U. S. Lundström. The carbon we do not see—the impact of low molecular weight compounds on carbon dynamics and respiration in forest soils : a review. *Soil Biol. Biochem.*, 37 :1–13, 2005.

- W. J. van Verseveld, J. J. McDonnell, and K. Lajtha. A mechanistic assessment of nutrient flushing at the catchment scale. *Journal of Hydrology*, 358 :268–287, 2008.
- P. Vidon, L. E. Wagner, and E. Soyeux. Changes in the character of doc in streams during storms in two Midwestern watersheds with contrasting land uses. *Biogeochemistry*, 88 : 257–270, 2008.
- J. C. von Fischer and L. L. Tieszen. Carbon isotope characterization of vegetation and soil organic matter in subtropical forests in Luquillo, Puerto Rico. *Biotropica*, 27(2) : 138–148, 1995.
- L. E. Wagner, P. Vidon, L. P. Tedesco, and M. Gray. Stream nitrate and DOC dynamics during three spring storms across land uses in glaciated landscapes of the Midwest. *Journal of Hydrology*, 362 :177–190, 2008.
- H. Wallander, H. Göransson, and U. Rosengren. Production, standing biomass and natural abundance of ^{15}N and ^{13}C in ectomycorrhizal mycelia collected at different soil depths in two forest types. *Oecologia*, 139 :89–97, 2004.
- D. A. Wedin, L. L. Tieszen, B. Dewey, and J. Pastor. Carbon isotope dynamics during grass decomposition and soil organic matter formation. *Ecology*, 76 :1383–1392, 1995.
- M. Weiler and J. J. McDonnell. Testing nutrient flushing hypotheses at the hillslope scale : A virtual experiment approach. *Journal of Hydrology*, 319 :339–356, 2006.
- J. L. Weishaar, G. R. Aiken, B. A. Bergamaschi, M. S. Fram, R. Fujii, and K. Mopper. Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon. *Envir. Sci. Technol.*, 37 :4702–4708, 2003.
- R. G. Wetzel. Gradient-dominant ecosystems : Sources and regulatory functions of dissolved organic matter in freshwater ecosystems. *Hydrobiologia*, 229, 1992.
- C. F. Williams, J. Letey, and W. J. Farmer. Estimating the potential for facilitated transport of napropamide by dissolved organic matter. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 70 :24–30, 2006.
- F. Worrall, R. Harriman, C. D. Evans, C. D. Watts, J. Adamson, C. Neal, E. Tipping, T. Burt, I. Grieve, D. Monteith, P. S. Naden, T. Nisbet, B. Reynolds, and P. Stevens. Trends in dissolved organic carbon in UK rivers and lakes. *Biogeochemistry*, 70(3) : 369–402, 2004. doi : 10.1007/s10533-004-8131-7.
- F. Worrall, H. S. Gibson, and T. P. Burt. Production vs. solubility in controlling runoff of DOC from peat soils – the use of an event analysis. *Journal of Hydrology*, 358 :84–95, 2008.
- F. Worrall, T. Burt, and R. Shedden. Long term records of riverine dissolved organic matter. *Biogeochemistry*, 64(2) :165–178, 2003.
- J. G. Wynn. Carbon isotope fractionation during decomposition of organic matter in soils and paleosols : Implications for paleoecological interpretations of paleosols. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 251 :437–448, 2007.
- J. G. Wynn, M. I. Bird, and V. N. L. Wong. Rayleigh distillation and the depth profile of $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios of soil organic carbon from soils of disparate texture in Iron Range National Park, Far North Queensland, Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69 :1961–1973, 2005.

- J. G. Wynn, J. W. Harden, and T. L. Fries. Stable carbon isotope depth profiles and soil organic carbon dynamics in the lower Mississippi Basin. *Geoderma*, 131 :89–109, 2006.
- N. Xu and J. E. Saiers. Temperature and hydrologic controls on dissolved organic matter mobilization and transport within a forest topsoil. *Envir. Sci. Technol.*, 44 :5423–5429, 2010.
- J. M. Zachara, J. K. Fredrickson, S. C. Smith, and P. L. Gassman. Solubilization of Fe(III) oxide-bound trace metals by a dissimilatory Fe(III) reducing bacterium. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65 :75–93, 2001.
- O. C. Zafariou, J. Joussot-Dubien, R. G. Zepp, and R. G. Zika. Photochemistry of natural waters. *Envir. Sci. Technol.*, 18 :358A–371A, 1984.
- W. Zech, G. Guggenberger, and H.-R. Schulten. Budgets and chemistry of dissolved organic carbon in forest soils. effects of anthropogenic soil acidification. *Sci. Total Environ*, 152 : 49–62, 1994.
- Y. Zhuo and R. D. Jones. Photochemistry of natural dissolved organic matter in lake and wetland waters—production of carbon monoxide. *Water Research*, 31 :850–858, 1997.
- S. E. Ziegler and S. L. Brisco. Relationships between the isotopic composition of dissolved organic carbon and its bioavailability in contrasting Ozark streams. *Hydrobiologia*, 513 : 153–169, 2004.
- G. P. Zogg, D. R. Zak, D. B. Ringelberg, N. W. MacDonald, K. S. Pregitzer, and D. C. White. Compositional and functional shifts in microbial communities due to soil warming. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 61 :475– 481, 1997.
- A. Zsolnay. Dissolved organic matter : artefacts, definitions, and functions. *Geoderma*, 113 :187–209, 2003.