



HAL
open science

Déterminisme hydro-climatique de la composition et du transfert des matières organiques dissoutes dans un bassin versant agricole

Guillaume Humbert

► **To cite this version:**

Guillaume Humbert. Déterminisme hydro-climatique de la composition et du transfert des matières organiques dissoutes dans un bassin versant agricole. Hydrologie. Université de Rennes, 2015. Français. NNT : 2015REN1S151 . tel-01428528

HAL Id: tel-01428528

<https://theses.hal.science/tel-01428528v1>

Submitted on 6 Jan 2017

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

Ecole doctorale Sciences De La Matière

présentée par

Guillaume Humbert

Préparée dans l'unité de recherche UMR 1069 SAS
UMR INRA / AGROCAMPUS OUEST Sol Agro- et Hydrosystème
Spatialisation

**Déterminisme
hydro-climatique de
la composition et du
transfert des matières
organiques dissoutes
dans un bassin
versant agricole**

**Thèse soutenue à Rennes
le 26 novembre 2015**

devant le jury composé de :

Wolfgang LUDWIG

Professeur, Université de Perpignan VD
Rapporteur

Stéphane MOUNIER

Maître de Conférence, Université de Toulon
Rapporteur

Philippe AMIOTTE-SUCHET

Maître de Conférence, Université de Bourgogne
Examineur

Gérard GRUAU

Directeur de Recherche, CNRS
Examineur

Patrick DURAND

Directeur de Recherche, INRA Rennes
Directeur de thèse

Anne JAFFREZIC

Maître de Conférence, Agrocampus Ouest
Encadrante de thèse

Résumé

Potentiel stock de carbone dans les horizons minéraux des sols, sources de nutriments et vecteurs de polluants pour les écosystèmes aquatiques, les matières organiques dissoutes (MOD), leurs origines, leurs transferts des sols à la rivière, et leurs devenir dans les écosystèmes aquatiques sont encore mal connus. Cette thèse a pour double objectif (i) de caractériser la variabilité temporelle et spatiale de la quantité et de la qualité des MOD des sols et des rivières et (ii) d'en identifier les facteurs de contrôle.

Ce travail a porté sur le bassin versant expérimental de Kervidy-Naizin (5 km² ; Morbihan), appartenant à l'Observatoire de Recherche en Environnement (ORE) AgrHys. Ce site bénéficie de 13 années de suivis journalier des concentrations en carbone organique dissous (COD) dans la rivière et hautes fréquences des paramètres hydro-climatiques (débit, niveaux piézométriques, climat). Trois approches ont été développées : (i) l'analyse conjointe des variabilités intra- et interannuelle des conditions hydro-climatiques et des descripteurs des exportations de MOD (concentrations et flux) par l'application de méthodes statistiques (régressions simples, multiples et des moindres carrés partiels) ; (ii) le suivi de la dynamique annuelle de la quantité et de la qualité des MOD des solutions de sols hydromorphes et des eaux de rivière, en couplant la caractérisation des MOD par spectroscopie de fluorescence 3D à la modélisation PARAFAC (*parallel factor analysis*) des matrices d'excitation-émission générées ; (iii) la description de l'organisation spatiale des dynamiques temporelles des concentrations et d'absorbances spécifiques des MOD de différents horizons de sols échantillonnés pendant les années hydrologiques 2013-2014 et 2014-2015.

La variabilité saisonnière du niveau piézométrique contrôle (i) les processus de formation et de transfert des MOD, et donc (ii) les variabilités intra- et interannuelles de leur concentration dans la rivière. Les MOD sont produites et accumulées dans les sols du bassin versant alors qu'ils ne sont pas saturés, en saison sèche (\approx été). Ces MOD formées en période estivale sont ensuite transférées progressivement à l'exutoire du bassin versant alors que la nappe reconnecte les sols au ruisseau en saison humide (\approx hiver). Selon l'intensité des conditions hydro-climatiques de chacune de ces saisons, les mécanismes de formation et d'exportation peuvent se compenser. Il en résulte une relative stabilité de la concentration moyenne annuelle en carbone organique dissous (COD). Chaque année, les concentrations en COD diminuent au cours de l'année hydrologique, aussi bien pour les périodes de crue que pour les périodes d'inter-crués. La remontée saisonnière de la nappe dans les sols de versant provoque une brève augmentation des concentrations dans la rivière. Les propriétés des sources connectées à la rivière sont identifiées comme possible facteurs de contrôle de cette dynamique.

Les interactions entre les usages des sols hydromorphes et l'hydrologie, responsables d'une connexion variable dans le temps et dans l'espace de ces sols à la rivière, contrôlent (i) la composition des MOD des sols et sa variation, et donc (ii) le transfert de ces MOD à la rivière. Dans le bassin versant de Kervidy-Naizin, l'usage agricole des sols est responsable d'un enrichissement relatif de ces sols en MOD fluorescentes (MODF) faiblement aromatiques, *protein-like* et dérivées de l'activité microbienne. La dynamique annuelle des MODF de sols soumis à différents usages (cultures, prairie, bois) et de la rivière (i) confirme le transfert en périodes de crue de MODF provenant des sols de zones humides ripariennes ; MODF d'origine végétale, enrichies en composés aromatiques ; (ii) révèle le transfert préférentiel en périodes d'inter-crués hivernales de MODF provenant des sols hydromorphes cultivés ; MODF dérivées de l'activité microbienne, faiblement aromatiques. Les crues printanières survenant peu après l'épandage d'effluents d'élevage sur les parcelles cultivées sont propices au transfert de MODF dégradées, *protein-like*, typiques de ces effluents.

L'organisation spatiale des dynamiques temporelles de la quantité et de la qualité des MOD observée sur 2 années contrastées confirme (i) un transport latéral préférentiel des MOD faiblement aromatiques, et suggère (ii) un contrôle hydro-pédo-topographique des différences observées. Les MOD exportées depuis les horizons minéraux sont partiellement compensées par les apports de MOD provenant des sols situés en amont. Les MOD des horizons organo-minéraux sont préférentiellement transférées depuis les sols situés dans les pentes de versant. Dans les sols des zones ripariennes situées à l'aval de versants de faibles pentes, les MOD peuvent se former plus rapidement qu'elles ne sont exportées lors de la mise en place de conditions réductrices. En hiver, la position des sols hydromorphes cultivés dans le bassin et la composition de leurs MOD rendraient ces dernières plus sensibles aux processus de transfert que les MOD des autres sols.

Les différences de transfert des MOD des sols à la rivière, au cours des différentes périodes hydrologiques, et caractérisées par leurs origines (spatiales et biogéochimiques) et leur composition soulèvent enfin la question de leur devenir une fois dans les écosystèmes aquatiques.

Mots-clés : matières organiques dissoutes, hydrologie, nappe superficielle, climat, spectroscopie de fluorescence, modélisation PARAFAC, usage des sols, zones humides, versants agricoles

Remerciements

Je tiens à remercier tout d'abord Anne JAFFREZIC et Patrick DURAND d'avoir permis cette expérience de thèse. Anne a toujours été très disponible pour répondre à mes interrogations, m'aider à clarifier ma réflexion par la discussion et ainsi m'encadrer tout au long de ce travail. Elle a enrichi ces années de doctorat en me permettant de réaliser des missions d'enseignement, des colloques et des rencontres. Patrick, directeur de cette thèse et du laboratoire d'accueil, m'a fait confiance tout au long de ces trois années et m'a justement poussé à finaliser certaines tâches quand le doute s'installait. J'ai particulièrement apprécié ses conseils avisés et les échanges souvent riches d'enseignements que nous avons eus.

Je remercie très sincèrement Wolfgang LUDWIG et Stéphane MOUNIER d'avoir accepté d'être rapporteurs de ma thèse. Leur expertise a abouti à des remarques constructives. Je remercie également Philippe AMIOTTE-SUCHET et Gérard GRUAU pour avoir participé au comité de pilotage et au jury de soutenance et donc pour avoir partagé leur avis sur ce travail et contribué à l'améliorer. Je remercie plus particulièrement Gérard d'avoir présidé le jury de ma thèse et pour ses remarques sincères dispensées lors d'interactions plus régulières. Elles ont permis de consolider le travail réalisé et surtout d'apprécier le travail restant à accomplir.

Je tiens également à remercier Cornélia RUMPEL d'avoir participé à mon comité de pilotage. Son regard averti a permis d'identifier des questions importantes.

Ce travail sur les matières organiques dissoutes a été réalisé en collaboration avec des membres de l'UMR Géosciences Rennes à qui j'exprime ici ma gratitude pour les interactions que nous avons eues. Je remercie plus particulièrement Laurent JEANNEAU d'avoir partagé ses connaissances sur les MOD avec moi. Partage toujours réalisé dans la bonne humeur et souvent sur bruits de fond de moteur (sur la route), de vent (à Kerolland), de pluie (ailleurs sur le terrain), ou de pompes à vide (au labo). Merci également à Patrice PETITJEAN pour ses précieuses données et ses nombreux conseils techniques et analytiques, indispensables à l'accomplissement de ce travail. Je le remercie aussi pour toutes les autres discussions intéressantes que nous avons eues. Discussions qui n'avaient rien à voir avec ce travail mais qui étaient tout aussi indispensables.

Cette thèse a été menée à l'UMR SAS et s'est appuyée sur un outil fabuleux : le bassin versant de Kervidy-Naizin. Je remercie Ophélie FOVET pour son implication dans la gestion de l'Observatoire de Recherche en Environnement AgrHys auquel appartient ce bassin et surtout pour son enthousiasme, sa motivation et sa réactivité qui rendent stimulant le travail en commun sur les données de ce site. Le fonctionnement, l'entretien et la gestion de cet outil repose aussi sur de nombreuses compétences météorologiques, analytiques, et informatiques. Je suis sincèrement

reconnaissant envers les membres des pôles terrain, analytique et informatique (même si ce dernier pôle n'existe pas, les personnes concernées se reconnaîtront) pour l'excellent travail qu'ils accomplissent. J'ai ici une pensée particulière pour Armelle RACAPE, Gilles DUTIN, Yannick HAMON et Nicolas GILLIET avec qui j'ai échangé longuement sur (entre autres choses) Kervidy-Naizin, ses données, ses sols et son fonctionnement hydrologique.

Je tiens à remercier fortement Shreeram INAMDAR de m'avoir chaleureusement accueilli au sein de son « Watershed research group » pendant 3 mois à l'université du Delaware. Ce fut un réel plaisir et une expérience très formatrice de partager le quotidien de ce laboratoire. Merci à Thomas PARR pour son aide inestimable dans l'apprentissage de la modélisation PARAFAC et merci à Catherine, Doug et Dan de m'avoir convié à leurs soirées.

Je remercie également tous les collègues que j'ai pu rencontrer au sein de l'UMR SAS. Leur accueil et leur gentillesse ont fourni un cadre de travail favorable au bon déroulement de cette thèse. Je remercie particulièrement Maryvonne PERTUE, Séverine RENAULT-GARDAN, Monique DELABUIS et Cédric DURAND pour leurs appuis dont j'ai pu profiter au cours de ces 3 années.

Je remercie chaleureusement tous les doctorants et contractuels de l'unité avec qui j'ai pu partager d'excellents moments, que ce soit au potager ou en congrès avec Alexis, à échanger sur les transferts de carbone et de phosphore ou sur la culture de la betterave et du navet avec Rémi, au café ou au palet avec Thibault, Mariana, Benjamin (pour les discussions stats et MO aussi !) et Pierre-Louis, à parler boulot ou voyages avec Claude, Pauline, Alice, Alban et Emmanuel et tous les autres qui ne sont pas cités ici mais que je n'oublie pas et qui ont rendu ces trois années si conviviales.

Merci également à mes parents qui, même s'ils ont suivi ce travail de loin, ont su m'apporter leur soutien quand le moral commençait à vaciller. Je les remercie aussi pour l'excellent pot de thèse qu'ils ont préparé pour célébrer l'accomplissement de ce doctorat.

Enfin, je remercie tout particulièrement Colette pour le quotidien de ces 3 années que nous avons partagé et pour son soutien primordial dans les périodes de doutes et de stress (si si !).

Table des matières

I. Introduction générale.....	1
1 Définitions, enjeux et contextes.....	2
1.1 Définitions	2
1.2 Enjeux pour la qualité de l'eau et cadre réglementaire	4
1.3 Contexte scientifique et cadre de travail	4
2 Etat de l'art.....	8
2.1 Formation de MOD : des MOS aux MOD	8
2.2 Transfert des MOD des sols vers la rivière et processus associés.....	22
2.3 Transfert des MOD dans les rivières	29
2.4 Dynamiques temporelles des teneurs en COD des cours d'eau	33
2.5 Caractérisation des MOD	40
3 Conclusions et objectifs de la thèse	50
II. Facteurs hydro-climatiques de contrôle des flux et des concentrations annuels de COD..	53
1 Introduction.....	56
2 Materials and Methods	57
2.1 Study Watershed	57
2.2 Data Acquisition	59
2.3 Definition and Calculation of Hydrological Periods.....	59
2.4 Variables and Statistical Analyses	60
3 Results	63
3.1 Temperature, Runoff, and Groundwater Variations.....	63
3.2 DOC Fluxes and Annual Means of DOC Concentrations.....	65
3.3 Intra-Annual and Interannual Variability of DOC Concentrations.....	68
3.4 PLSR Model Results	68
4 Discussion	72
4.1 Linkage Between Mobilization of Limited and Unlimited DOC Sources and Stream DOC Dynamics	72

4.2	Seasonal Factors Controlling Annual Stream DOC Exports	74
4.3	Implications for the Study of Interannual Variations in Stream DOC Concentrations 76	
5	Conclusions.....	77
6	Supporting Information	79
III. Facteurs de contrôle de la composition des MOD des sols et des rivières.....		83
1	Introduction.....	86
2	Materials and methods	87
2.1	Study catchment.....	87
2.2	Water sampling and chemical analyses	91
2.3	DOM characterization	92
2.4	Statistical analysis.....	93
3	Results	95
3.1	Effects of land use on DOM composition of soil solutions.....	95
3.2	Temporal variation in DOM sources composition.....	98
3.3	Temporal variation in stream DOM composition.....	99
4	Discussion	105
4.1	DOM composition of catchment soils	105
4.2	Seasonal and event transport to the stream of agricultural DOM.....	106
4.3	Water flows through soils affect their DOM composition	107
5	Conclusions.....	109
6	Supporting Information	110
IV. Discussion générale		115
1	Limites des méthodes utilisées	118
1.1	Limites de la fluorescence	118
1.2	Limites de la modélisation des concentrations moyennes annuelles.....	120
2	Dynamiques des MOD dans les sols : résultats de processus de formation et de transfert	124
2.1	Dynamiques des MOD des sols en saison B	124
2.2	Transfert des MOD des sols à la rivière.....	135

3	Schéma bilan (Figure IV-12).....	139
3.1	Saison A	139
3.2	Saison B	139
3.3	Saisons C et D	139
4	Exportations moyennes des MOD par la rivière (Figure IV-13).....	141
V.	Conclusions et perspectives.....	145
1	Conclusions.....	145
2	Implications et perspectives.....	146
	Bibliographie	149
	Annexes	167

Table des Figures

Figure I-1. Tailles des matières organiques et leur interaction avec les biomasses microbiennes dans l'océan.....	2
Figure I-2. Représentation du cycle de l'eau.....	3
Figure I-3. Schéma simplifié du cycle global du carbone.....	5
Figure I-4. Le bassin versant de Kervidy-Naizin et sa localisation.....	6
Figure I-5. Diagramme précisant l'organisation du projet MOSAIC.....	7
Figure I-6. Exemples de groupements fonctionnels et de liaisons chimiques composant les molécules organiques.....	10
Figure I-7. La structure moléculaire ne contrôle pas la décomposition long-terme des matières organiques des sols (MOS).....	11
Figure I-8. Concentrations moyennes en carbone organique dissous (COD) lixivé depuis l'horizon superficiel de sols avec différents rapports C/N.....	12
Figure I-9. Organisation spatiale des teneurs en carbone organique des 15 premiers centimètres de sols dans le bassin versant de Kervidy-Naizin.....	14
Figure I-10. Rétention du carbone organique dissous (COD) dans les horizons minéraux des sols associée au ratio des teneurs en carbone organique et en éléments Fer (Fe) et Aluminium (Al) de ces horizons.....	18
Figure I-11. Cycles des matières organiques dissoutes (MOD) dans les sols.....	21
Figure I-12. Bassin versant de Kervidy-Naizin.....	22
Figure I-13. Classification des horizons de sol en puits et sources de matière organique dissoutes (MOD), processus d'activation et de transfert.....	23
Figure I-14. Contribution relative du carbone organique dissous (COD) provenant de 2 sources différentes : les forêts et les zones humides.....	24
Figure I-15. Contrôle de la topographie (pente moyenne) sur les teneurs en carbone organique dissous (COD) dans la rivière.....	24
Figure I-16. Schéma de fonctionnement du bassin versant expliquant les variations de concentrations en nitrates (NO_3^-) dans la rivière.....	27
Figure I-17. La composition chimique et l'âge des matières organiques transportées depuis les sols vers le cours d'eau reflètent la composition et l'âge des matières organiques des sols.....	28
Figure I-18. Devenir et principales voies de transformation des matières organiques dissoutes (MOD) dérivant du phytoplancton et des macrophytes se développant dans les systèmes aquatiques.....	29
Figure I-19. Apports de matières organiques dans l'écosystème aquatique et potentiel traceurs chimiques d'identification de ces apports.....	30

Figure I-20. La persistance des matières organiques (MO) d'origine terrestre dans les milieux aquatiques est influencé à la fois par la concentration des sources en MO et le degré de décomposition de ces MO.....	32
Figure I-21. Divergences d'évolutions des moyennes annuelles des concentrations en matières organiques (MO).	34
Figure I-22. Diminution annuelle des concentrations en carbone organique dissous (COD).....	36
Figure I-23. Diminution annuelle de la contribution des sols de versant aux exportations en crue de COD.....	37
Figure I-24. Dynamiques temporelles des concentrations en carbone organique dissous ([COD]) dans les sources et dans la rivière, et contrôles de ces dynamiques.....	39
Figure I-25. Composantes de fluorescence obtenues par modélisation PARAFAC à partir d'un jeu de matrices d'excitation-émission.	43
Figure I-26. Un diagramme de Jablonski.....	44
Figure I-27. Exemple de fluorophores régulièrement obtenus à partir de la décomposition PARAFAC des EEMs issues de MOD échantillonnées dans des écosystèmes contrastés.	46
Figure I-28. Modèle conceptuel illustrant les variations saisonnières des matières organiques dissoutes (MOD) dans les écoulements de crue en fonction des sources activées par différents écoulement de l'eau.....	48
Figure II-1. Study watershed.	58
Figure II-2. Definition of hydrological periods.	61
Figure II-3. Variations in seasons, temperature, rainfall, discharge, groundwater table (GW) depth, and dissolved organic carbon (DOC) concentrations over the study period.....	64
Figure II-4. Interannual variability of dissolved organic carbon (DOC) fluxes and concentrations.	66
Figure II-5. Intra-annual and interannual variability of dissolved organic carbon (DOC) concentrations.....	67
Figure II-6. PLS weight plot for the most important variables (variable importance in projection >1) selected through backward variable selection in partial least square regression for two-component models.	69
Figure II-7. Linear regressions that explain the annual mean dissolved organic carbon (DOC) concentrations.....	71
Figure II-8. Conceptual diagram of the mobilization of dissolved organic carbon (DOC) pools during the water year.....	74
Figure II-9. The variable-selection procedure.	79

Figure II-10. PLS weight plot for the most important variables (variable importance in projection (VIP) > 1) selected through backward variable selection in partial least square regression (BVSPLS) for two-component models.	80
Figure II-11. Linear regressions that explain annual dissolved organic carbon (DOC) fluxes.	81
Figure II-12. Annual means of base flow DOC concentrations modeled by multiple linear regression (MLR).	82
Figure III-1. Study catchment.	88
Figure III-2. Hydrometric variables recorded during water year 2013-2014.	90
Figure III-3. Fluorescence signatures of five components identified in the Kervidy-Naizin (KN) dataset.	96
Figure III-4. Boxplots of dissolved organic matter (DOM) properties.	98
Figure III-5. Principal component analysis (PCA) of fluorescent dissolved organic matter (FDOM) composition for sources.	100
Figure III-6. Principal component analysis (PCA) of fluorescent dissolved organic matter (FDOM) composition for stream water of seasons A and B.	101
Figure III-7. Principal component analysis (PCA) of fluorescent dissolved organic matter (FDOM) composition for stormflow of seasons A and B.	103
Figure III-8. Principal component analysis (PCA) of fluorescent dissolved organic matter (FDOM) composition for stream water of season C.	104
Figure III-9. Fluorescent dissolved organic matter (FDOM in raman units, R.U.) – concentrations in dissolved organic carbon ([DOC]) relationship for the whole dataset used in this study.	111
Figure III-10. Seasonal variation in dissolved organic matter (DOM) properties.	112
Figure III-11. Temporal dynamics for DOC (a, b, c) and Fe ²⁺ (d, e, f) concentrations (mg.l ⁻¹) for cropland (light grey), grassland (green), and woodland (light brown) soils.	113
Figure III-12. Temporal dynamics for molybdate reactive phosphorus (MRP) (a, b, c) and NO ₃ ⁻ (d, e, f) concentrations (mg.l ⁻¹) for cropland (light grey), grassland (green), and woodland (light brown) soils.	114
Figure IV-1. Rappels sur la variabilité spatiale des propriétés des matières organiques dissoutes (MOD) et sur la localisation des points échantillonnés.	117
Figure IV-2. Représentativité des matières organiques dissoutes fluorescentes (MODF).	118
Figure IV-3. Relation entre concentration moyenne annuelle mesurée et concentration moyenne annuelle prédite.	122
Figure IV-4. Choix possibles de transitions entre saisons A et B pour l'année hydrologique 2005-2006.	123
Figure IV-5. Dynamiques intra-annuelles des concentrations en carbone organique dissous ([COD]) au cours des saisons hydrologiques A (fond blanc) et B (fond gris) de l'année 2013-2014.	126

Figure IV-6. Dynamiques intra-annuelles des concentrations en carbone organique dissous ([COD]) au cours des saisons hydrologiques A (fond blanc) et B (fond gris) de l'année 2014-2015...	127
Figure IV-7. Les 3 types de dynamiques de concentrations en matières organiques dissoutes (MOD) identifiés à partir de l'analyse des solutions de sol prélevées en saison B de l'année 2013-2014.....	129
Figure IV-8. Dynamiques de concentrations en matières organiques dissoutes (MOD) et en ion Fe(II) et de l'aromaticité des MOD (SUVA ₂₅₄) des horizons de sols de la zone riparienne du Mercy, en saison B.....	131
Figure IV-9. Dynamiques des concentrations en matières organiques dissoutes (MOD) et de leur aromaticité dans les sols des transects de Kerolland et de Guériniec pour la saison B des années 2013-2014 et 2014-2015.....	134
Figure IV-10. Variations en saisons B et C de l'année 2013-2014 des concentrations en ion ferreux ([Fe(II)]), en carbone organique dissous ([COD]), et de l'aromaticité des matières organiques dissoutes (SUVA ₂₅₄) des solutions de sols et des eaux de rivières.....	137
Figure IV-11. Relations entre concentrations en matières organiques dissoutes et débits obtenues en crue.....	138
Figure IV-12. Schéma bilan identifiant les principaux processus mis en évidence dans ce travail et ceux posant encore question.....	140
Figure IV-13. Suggestion de contribution des principales sources de MOD associées à différents écoulements, répartis par saisons et participants aux exportations annuelles moyennes de matières organiques dissoutes (MOD ; 17.7 kg C.ha ⁻¹ .an ⁻¹).....	142

Liste des tableaux

Tableau I-1. Présentation de différentes méthodes analytiques de caractérisation des matières organiques dissoutes. Synthétisé d'après Pernet-Coudrier (2008).....	42
Table II-1. Variables run in partial least square regressions (PLSR) ^a	62
Table II-2. Seasonal and inter-annual variability in climatic and hydrologic variables and dissolved organic carbon (DOC) concentrations ^a	65
Table III-1. Soil horizon characteristics in 0-5 cm.....	89
Table III-2. Description and comparison with previous studies of five PARAFAC components identified in this study.....	94
Tableau IV-1. Variabilités saisonnière et interannuelle des variables climatiques et hydrologiques et des concentrations en carbone organique dissous (COD).	120

I. Introduction générale

L'étude du transfert des matières organiques dissoutes (MOD) dans un bassin versant repose sur l'appréhension de nombreuses interactions. Une interaction de cycles biogéochimiques tout d'abord, puisque les MOD résultent de l'intersection du cycle du carbone, élément dont sont composées environ à 60% les matières organiques, avec celui de l'eau. Des interactions de phases et de milieux ensuite, associées à l'échelle à laquelle est conduite cette étude : le bassin versant. La majeure partie des MOD exportée par les cours d'eau provenant des sols, s'intéresser à sa dynamique nécessite de considérer les échanges solide – liquide, qui ont lieu entre le sol et la solution du sol et qui sont contrôlés par des processus physico-chimiques et biologiques. L'acheminement des MOD depuis les sols jusqu'à l'exutoire du bassin versant requiert l'étude des transferts d'eau entre les sols sources et la rivière. Au sein du réseau hydrographique enfin, les MOD d'origine allochtone, majoritaires, peuvent être consommées ou transformées par les organismes aquatiques tandis que les MOD d'origine autochtone peuvent être produites. Ce travail mobilise donc un certain nombre de disciplines que sont la pédologie, l'hydrologie, la chimie et la biologie.

Après avoir brièvement rappelé les notions de base sur les matières organiques et le cycle hydrologique, ce chapitre introduit les enjeux sociétaux et le contexte dans lequel s'inscrivent ces recherches et le cadre de travail dans lequel s'est effectuée cette thèse. Un état de l'art présente ensuite les différents facteurs qui contrôlent la formation de MOD dans les sols et leur transfert à l'exutoire du bassin versant, et les outils qui permettent leur caractérisation et leur traçage. La conclusion de ce chapitre expose enfin les objectifs de ce travail et les approches développées pour y répondre.

1 Définitions, enjeux et contextes

1.1 Définitions

1.1.1 Définitions sur les matières organiques

La définition de la **matière organique** (MO) varie sensiblement d'une discipline à l'autre. Dans son acception générale, il s'agit des composés carbonés produits, ou qui composent la biomasse vivante ou morte. Les géochimistes organiciens la définissent à partir de sa formule moléculaire, qui doit comporter au moins une liaison C-H. Selon cette définition, la molécule de méthane (CH_4) est donc considérée comme organique (www6.inra.fr/reseau_matières_organiques/Question-de-la-semaine/Question-de-la-semaine-1). Les **matières organiques particulaires** (MOP) sont des composants organiques naturels présents dans l'eau et retenus par des filtres de porosité allant de 0,22 à 0,7 μm (Figure I-1). Par opposition aux MOP, les **matières organiques dissoutes** (MOD) sont composées de la fraction organique présente en solution après filtration à 0,7 μm , 0,45 μm , ou 0,22 μm . Le seuil de coupure le plus fin permet notamment l'élimination d'une partie des colloïdes et des organismes vivants présents en solution. Les MOD sont considérées comme étant la fraction biologiquement labile, biodisponible, des matières organiques des sols (MOS). Le **carbone organique dissous** (COD) est l'élément quantifiable comme carbone organique total présent dans les MOD. Outre cette définition élémentaire, certaines fractions des MOD sont définies à partir de leurs propriétés optiques. Les **matières organiques dissoutes colorées** (MODC) sont ainsi composées de la fraction des MOD qui absorbe les rayonnements ultra-violet (UV, longueurs d'onde de 100 à 380 nm) et les radiations lumineuses visibles (Vis, longueurs d'onde de 380 à 750 nm). Les **matières organiques dissoutes fluorescentes** (MODF) sont composées de la fraction des MODC qui fluoresce. C'est-à-dire qu'après avoir absorbé de la lumière, ces MODC en réémettent à des longueurs d'onde supérieures.

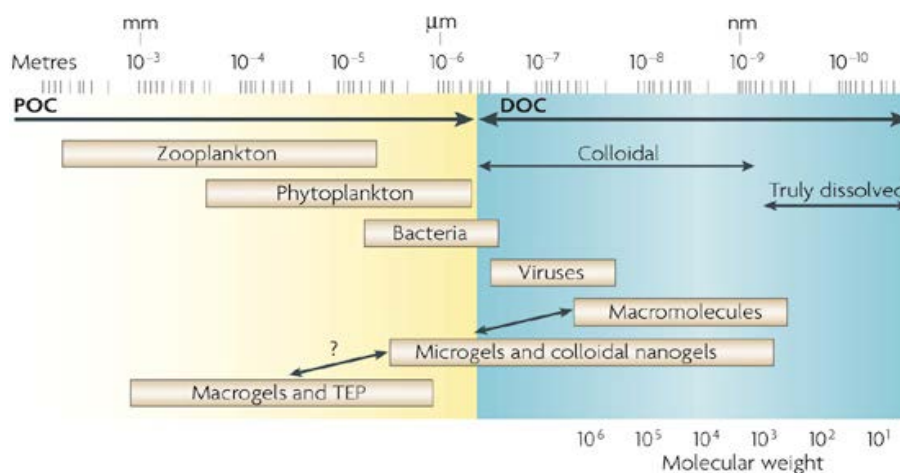


Figure I-1. Tailles des matières organiques et leur interaction avec les biomasses microbiennes dans l'océan. D'après Azam and Malfatti (2007).

1.1.2 Définitions liées au cycle hydrologique

Le **bassin versant** est l'unité fonctionnelle étudiée par les hydrologues. Il représente la surface d'alimentation d'un point **exutoire** situé sur le réseau hydrographique (Figure I-2). Les **précipitations** tombées sur ce territoire seront susceptibles d'alimenter l'exutoire selon différents types d'écoulements associés à des temps de transfert plus ou moins long. Le chemin parcouru par la pluie est ici décrit simplement. Une partie de l'eau tombée sur le bassin versant, **interceptée** par le couvert végétal et **évaporée** n'atteindra jamais le sol. L'autre partie des précipitations peut être **stockée**, après **infiltration** à la surface du sol. Dans le sol, l'eau sera **prélevée** et **transpirée** par la végétation ou **percolera** dans le profil de sol jusqu'à rejoindre la **zone du sol saturée en eau**. Lorsqu'elle contribue au débit du cours d'eau, cette eau souterraine s'écoule surtout latéralement jusqu'à rejoindre le réseau hydrographique. Selon l'intensité des précipitations, les propriétés des sols et l'état hydrique du bassin versant l'eau des précipitations rejoindra donc l'exutoire plus ou moins rapidement sous forme d'**écoulements de surface**, d'**écoulements de subsurface** ou d'**écoulements souterrains**.

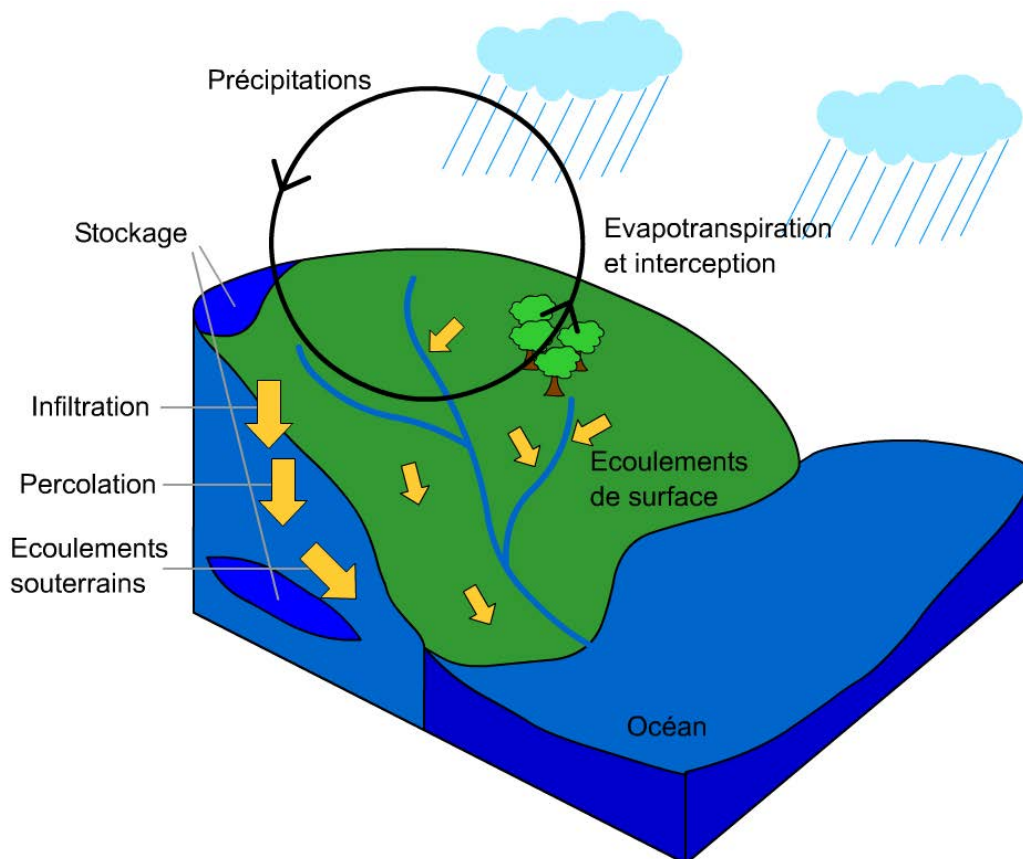


Figure I-2. Représentation du cycle de l'eau.

Sur ce schéma, un point exutoire serait l'extrémité de la rivière en connexion avec l'océan. Cours d'hydrologie générale d'André Musy (<http://echo2.epfl.ch/e-drologie/chapitres/chapitre1/main.html>).

1.2 Enjeux pour la qualité de l'eau et cadre réglementaire

A fortes concentrations, la fraction dissoute des matières organiques impacte les écosystèmes aquatiques plus ou moins directement. Elle impacte ces milieux directement par absorption de la lumière incidente (Reche *et al.*, 1999 ; Weishaar *et al.*, 2003) et en modifiant leur acidité (Eshleman and Hemond, 1985). Habituellement considérée comme la fraction la plus biodisponible, cet assemblage complexe de molécules est source de nutriments et d'énergie pour les organismes et peut à ce titre contribuer à l'eutrophisation des milieux aquatiques (Anderson *et al.*, 2002). Ce risque de perturbation de l'état trophique est cependant moindre que celui associé au transfert de composés minéraux azotés ou phosphorés. De manière plus indirecte, les MOD peuvent impacter la qualité de l'eau comme vecteur de polluants, par formation de complexes avec des éléments traces métalliques ou des molécules organiques polluantes comme les pesticides (Ravichandran, 2004 ; Daouk *et al.*, 2015). Enfin, elle est précurseur de molécules cancérigènes (trihalométhanés ou acides halo-acétiques) générées au cours du processus de potabilisation (traitement au chlore) dont elle augmente le coût (Krasner *et al.*, 2009). En Bretagne, 85% des eaux de consommation proviennent du traitement des eaux brutes superficielles, particulièrement exposées au risque de pollution par la matière organique. Afin de limiter ces risques sanitaires et environnementaux et pour atteindre un « bon état écologique » des eaux brutes, la Directive européenne Cadre sur l'Eau (DCE) définit leur limite de concentration en COD à 7 mg.l⁻¹ (circulaire DCE N° 2005-12 du 28 juillet 2005).

1.3 Contexte scientifique et cadre de travail

1.3.1 Comprendre la réponse des écosystèmes aux changements globaux

Bien que les flux de carbone organique dissous (COD) soient 10 à 100 fois plus faibles que les flux de CO₂ à l'interface biosphère – atmosphère, leur temps de transfert court et leur réactivité aux processus biologiques les rendent particulièrement sensibles aux variations de ces derniers (Aitkenhead and McDowell, 2000). Les eaux douces connectent deux importants réservoirs de carbone que sont les sols et les océans, et contribuent au déplacement du carbone du premier vers le second (Figure I-3). Cette forte réactivité et cette fonction de transition au sein du cycle externe du carbone font des matières organiques dissoutes un élément clé pour appréhender les réponses des écosystèmes aux changements globaux en cours. A ce titre, les augmentations de concentrations en COD rapportées au cours des deux dernières décennies dans de nombreux biotopes aquatiques de l'hémisphère nord posent question (Monteith *et al.*, 2007). Cependant des divergences d'évolution long-terme existent au sein de ces bassins (Jarde *et al.*, 2007 ; Worrall and Burt, 2007) et témoignent de la diversité et de la complexité des mécanismes en jeu (changements climatiques, dépôts atmosphériques, changements d'occupation des sols) et de l'influence des propriétés intrinsèques à chaque bassin (propriétés des sols, hydrologie, topographie) (Evans *et al.*, 2006 ; Clark *et al.*, 2010). Ce contexte et les enjeux sociétaux associés aux MOD requièrent d'améliorer nos connaissances sur

les matières organiques dissoutes, leurs origines, leurs mécanismes de formation et de transfert, leur réactivité, ainsi que sur les facteurs contrôlant ces différents mécanismes. En retour, l'amélioration de ces connaissances peut aussi permettre de mieux comprendre le fonctionnement général des sols et des bassins versants.

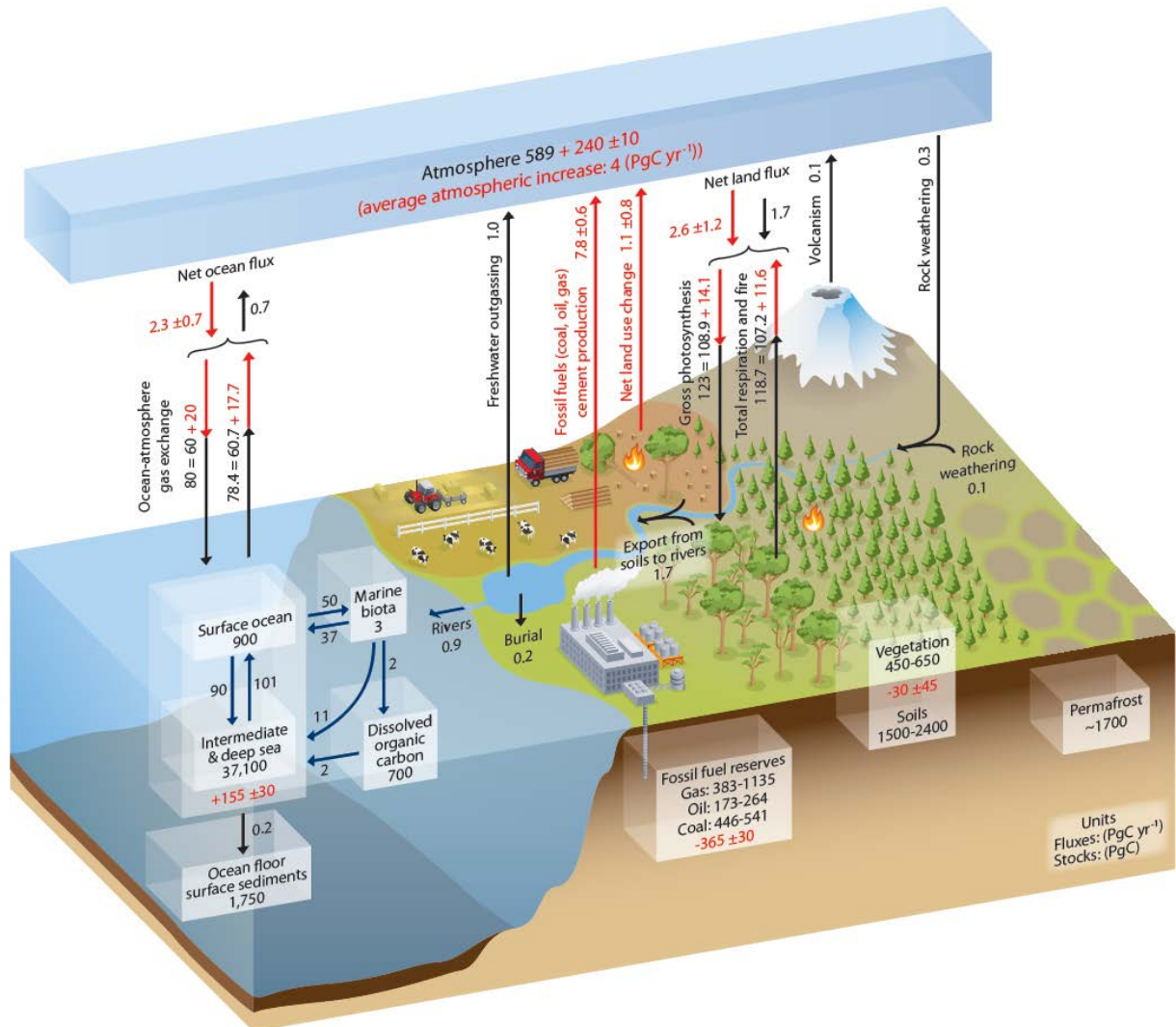


Figure I-3. Schéma simplifié du cycle global du carbone.

Les nombres représentent les stocks de carbone en PgC (1 PgC = 1015 gC) et les transferts annuels de carbone entre 2 réservoirs. Les chiffres et les flèches en noir indiquent les stocks et les flux de carbone des réservoirs estimés pour la période précédant l'ère industrielle (1750). Les nombres et les flèches en rouge indiquent les flux annuels associés à l'activité anthropique et moyennés sur la période 2000-2009. Sur cette représentation, les flux de carbone des sols vers l'eau, et dans les différents écosystèmes aquatiques sont tous supposés inchangés par rapport aux flux préindustriels. Bien que des études récentes aient montré que cela n'était pas vérifié, l'impact de l'activité humaine sur ces flux est encore mal connu. D'après Ciais et al. (2013).

Les cours d'eau et les zones humides des bassins versants situés en tête de réseau hydrographique (bassin versant de tête, ou tête de bassin versant) sont des zones d'interface entre sols et rivière et sont donc des écotones particulièrement intéressants pour l'étude des transferts des MOD. Du fait de leur petite taille et de leur position sur le réseau, le fonctionnement de ces bassins sont fortement influencés par les conditions locales, notamment de géologie, de relief et de climat. A

l'inverse, leur tracé étroit et leur régime hydrodynamique relativement turbulent les rendent moins sensibles aux processus internes aux cours d'eau. A ces titres, le bassin versant de Kervidy-Naizin fournit le support idéal à ce travail de thèse (Figure I-4). En effet, les recherches menées depuis le début des années 1970 sur ce bassin versant de tête de 4,9 km² ont permis de caractériser son relief (Van Vliet-Lanoe *et al.*, 1998), sa géologie (Pellerin and Van Vliet-Lanoe, 1998), ses sols (Curmi *et al.*, 1998a ; Walter and Curmi, 1998), et d'aboutir ainsi à une première compréhension de sa réponse aux événements climatiques (son fonctionnement hydrologique) (Curmi *et al.*, 1998b). L'étude des transferts de solutés dans ce milieu physique a ensuite permis d'améliorer la connaissance de son fonctionnement (Molenat *et al.*, 2008 ; Aubert *et al.*, 2013a ; Lambert *et al.*, 2013).



Figure I-4. Le bassin versant de Kervidy-Naizin et sa localisation. Dans l'encadré, la zone grisée représente la région Bretagne, en France.

1.3.2 Cadre de travail

Cette thèse s'appuie sur ces connaissances et sur les données physico-chimiques acquises dans le cadre de l'ORE Agrhys (http://www6.inra.fr/ore_agrhys_eng). Elle s'inscrit dans la lignée des travaux visant à améliorer les connaissances des interactions entre le fonctionnement hydrologique et biogéochimique sous influence des changements agricoles et climatiques. Ces travaux s'inscrivent dans le cadre scientifique fourni par le projet MOSAIC (ANR Agrobiosphère 2012 ; Figure I-5) investiguant les dynamiques des matières organiques des sols (stocks et flux) dans un territoire d'agriculture intensive, et les impacts des changements globaux (changements climatiques) et locaux (changements de système de culture) sur les MOS et sur la résilience des systèmes de culture. Le projet vise à comprendre et à caractériser la diversité des dynamiques des MOS dans le paysage à partir de l'étude du bassin versant de Kervidy-Naizin, dont les sols sont soumis à différents systèmes

de culture (et donc d'entrées de MO) et à différents régimes hydriques. Les travaux présentés dans cette thèse s'inscrivent plus particulièrement dans les axes 2 et 3 de ce projet s'intéressant respectivement (i) à l'amélioration de la compréhension des processus contrôlant la dynamique des MOS ; et (ii) à modéliser l'évolution de la dynamique des MOS à l'échelle du paysage (Figure I-5).

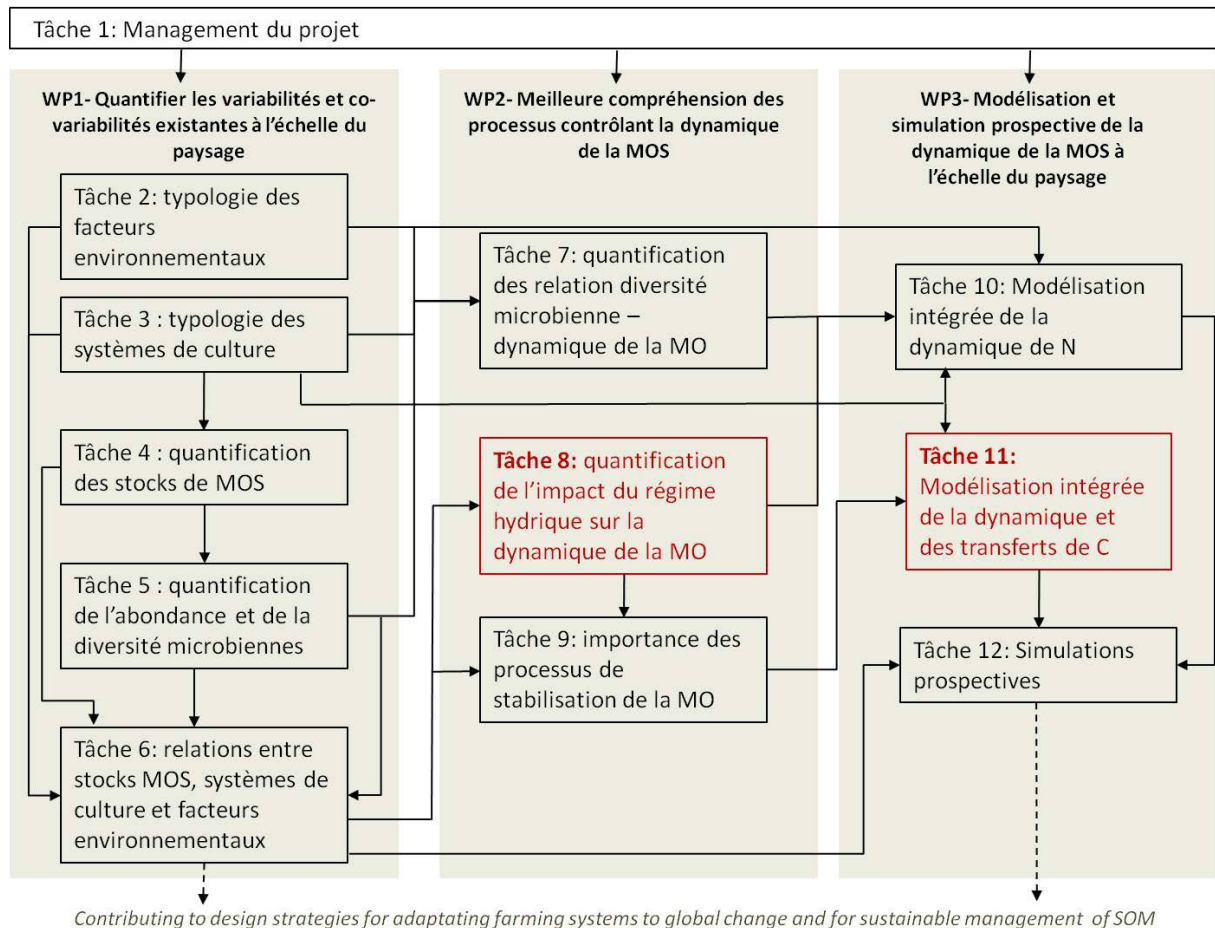


Figure I-5. Diagramme précisant l'organisation du projet MOSAIC. Sont précisées en rouge les tâches au sein desquelles s'intègre ce travail de thèse.

2 Etat de l'art

Les échanges entre Tranvik and Jansson (2002) et Evans *et al.* (2002) publiés dans la revue *Nature* du 21 Février 2002 illustrent la diversité et la complexité des mécanismes contrôlant les transferts des matières organiques dissoutes (MOD) dans les bassins versants. Ces échanges faisaient écho à l'article de Freeman *et al.* (2001) qui révèle une corrélation positive entre températures d'une part et concentrations en carbone organique dissous (COD) des tourbières d'autre part. Freeman *et al.* (2001) soulignent le possible effet de la température sur les évolutions long-terme des flux de COD, mais les auteurs rappellent ensuite les différents facteurs à considérer. En premier lieu vient le rôle de l'hydrologie sur les flux de COD. En effet, si la concentration en COD dans les sols peut fortement dépendre d'une unique variable climatique qui est ici la température, son flux est le résultat du produit de la concentration par le flux d'eau et dépend donc au moins d'une variable supplémentaire : le débit. En second lieu, les auteurs soulignent le rôle qu'a également l'hydrologie sur le contrôle des concentrations en COD mesurées dans les rivières. Ce sont ici les chemins d'écoulement de l'eau dans les sols dont il est question et de leur contrôle sur la connexion des sols au ruisseau. Le troisième rappel de Evans *et al.* (2002) concerne l'exportation de COD, qui peut être considérée comme un processus en 2 temps, dépendant d'abord de la formation de COD dans les sols puis de son transport des sols vers le réseau hydrographique. Le dernier point de cet échange aborde la nature du COD exporté et son influence sur son devenir dans les milieux aquatiques. De ce devenir dépend la probabilité qu'a le COD d'origine terrestre de rejoindre l'océan et ainsi de représenter un transfert de carbone du réservoir « sol » au réservoir « océan ».

A l'image de ces échanges, la suite de ce chapitre passe en revue les différents facteurs contrôlant la formation de MOD dans les sols et leur transfert à l'exutoire du bassin versant et les outils analytiques permettant la caractérisation de ces MOD. Il s'articule en cinq sections présentant :

- les mécanismes et les facteurs de contrôle de la formation des MOD dans les sols
- les mécanismes et les facteurs de contrôle du transfert des MOD des sols à la rivière
- le devenir des MOD dans les eaux de rivière
- les variabilités temporelles des concentrations dans la rivière qui résultent des précédents mécanismes
- la caractérisation des MOD

Au sein de chaque section, l'impact des pratiques agricoles sur ces différents processus sera évoqué et les spécificités propres au bassin versant de Kervidy-Naizin soulignées.

2.1 Formation de MOD : des MOS aux MOD

De nombreux auteurs s'accordent sur le fait que les MOD exportées à l'exutoire des bassins versants de petite taille (ordre de Strahler < 5) proviennent majoritairement des matières organiques des sols (MOS) (Aitkenhead *et al.*, 1999 ; Billett *et al.*, 2006 ; Morel *et al.*, 2009). Différents

mécanismes sont à l'origine de la formation de MOD, mais avant de les décrire, nous dressons une liste des matières organiques présentes dans les sols, sources potentielles de MOD.

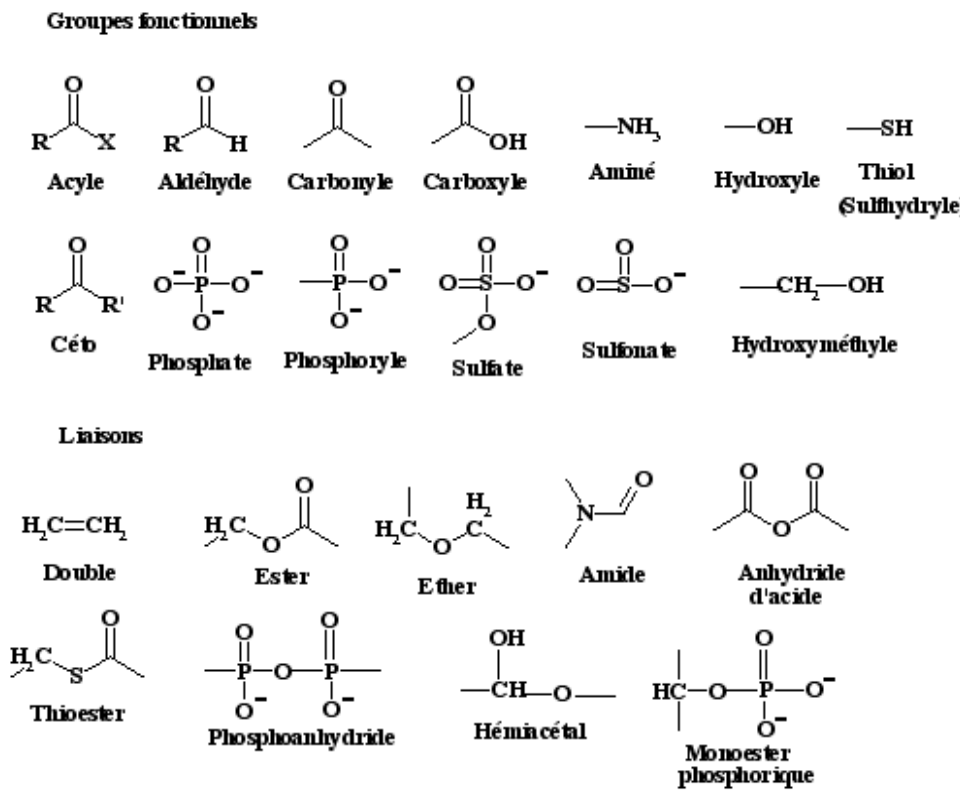
2.1.1 Les matières organiques des sols

2.1.1.1 Composition des MOS

D'après la définition de la matière organique introduite au début de cette thèse, elle compose la biomasse vivante ou morte. Les végétaux, animaux, champignons, procaryotes (bactéries) et virus se développant sur et dans le sol contribuent donc plus ou moins directement aux MOS. Ils contribuent aux MOS sous forme vivante (bactéries, champignons, racines), sous forme d'excrétions (déjections animales, exsudats racinaires), ou sous forme de débris plus ou moins dégradés (feuilles mortes, « humus »).

D'un point de vue biochimique, les biomolécules sont classiquement répertoriées selon 4 familles : les glucides, les lipides, les protéines et les acides nucléiques. Les glucides, les lipides et les protéines sont des intermédiaires biologiques de stockage et de consommation de l'énergie (sucres, graisses) et ont un rôle structural pour les cellules (paroi cellulaire). Associées à un glucide (le ribose), et à un ou plusieurs ions phosphates (PO_4^{3-}), les bases azotées constituent les nucléotides, unités élémentaires des acides nucléiques, porteurs de l'information génétique (ADN) et de l'énergie cellulaire (ATP). Ce sont ces molécules qui, sous des formes plus ou moins dégradées (oxydées) et sous la forme d'assemblages plus ou moins complexes, composent les MOS. Ces agrégats de molécules présentent des groupements fonctionnels variés (Figure I-6) qui contrôlent la polarité des MOS et donc leur solubilité dans l'eau. Cette perception des MOS comme un mélange de fragments amphiphiles se distingue de celle qui les définit comme des « substances humiques », macromolécules (ou molécules polymères) identifiées à partir de l'extraction des MOS en milieu basique. Les lecteurs peuvent se référer à la revue de Kleber and Johnson (2010) pour une présentation approfondie du changement de perception des MOS qu'imposent les 4 derniers siècles de recherches sur ce sujet.

Dans le profil de sol, les teneurs en matières organiques diminuent généralement avec la profondeur (Jobbagy and Jackson, 2000), alors que leur âge et leur degré de décomposition augmentent selon ce même gradient vertical (Rumpel and Kogel-Knabner, 2011 ; Kaiser and Kalbitz, 2012). Ainsi, plus on descend dans le profil et plus les MOS deviennent marquées par l'activité microbienne et moins similaire aux MO d'origine végétales. Cependant l'évolution des compositions chimiques des MOS dans les sols est spécifique au type de sol.



E. Jaspard (2005)

Figure I-6. Exemples de groupements fonctionnels et de liaisons chimiques composant les molécules organiques. Ces groupements fonctionnels et ces liaisons chimiques sont responsables de la diversité des structures moléculaires des matières organiques des sols (MOS).

2.1.1.2 Stabilité des MOS

La stabilité des matières organiques dans les sols est plus ou moins forte, influencée par la formation de molécules particulières (protection chimique), par une localisation dans des micro-agrégats (protection physique), ou par une association avec les structures minérales des sols (sables, limons, argiles, oxydes de fer ; protection physico-chimique) (Rumpel and Kogel-Knabner, 2011 ; Chenu, 2013). Ces réactions physico-chimiques de stabilisation des matières organiques contrôlent leur changement de phase et donc la formation des MOD dans les sols. Elles sont contrôlées par des facteurs intrinsèques et des facteurs extrinsèques aux molécules organiques. Les facteurs intrinsèques sont liés à la taille et aux groupements fonctionnels présents (Figure I-6) et affectent leur réactivité aux facteurs extrinsèques. De façon simplifiée, les charges ioniques et les groupements fonctionnels (carbonyle, hydroxyle, acides) confèrent à la molécule des propriétés flocculantes, adsorbantes et amphiphiles qui affectent sa solubilité. Selon l'environnement (le type de sol) dans lequel se trouvent les matières organiques, leur temps de résidence varie (Schmidt *et al.*, 2011), et c'est donc cette interaction entre environnement et molécule qui contrôle la stabilité des MOS (Figure I-7).

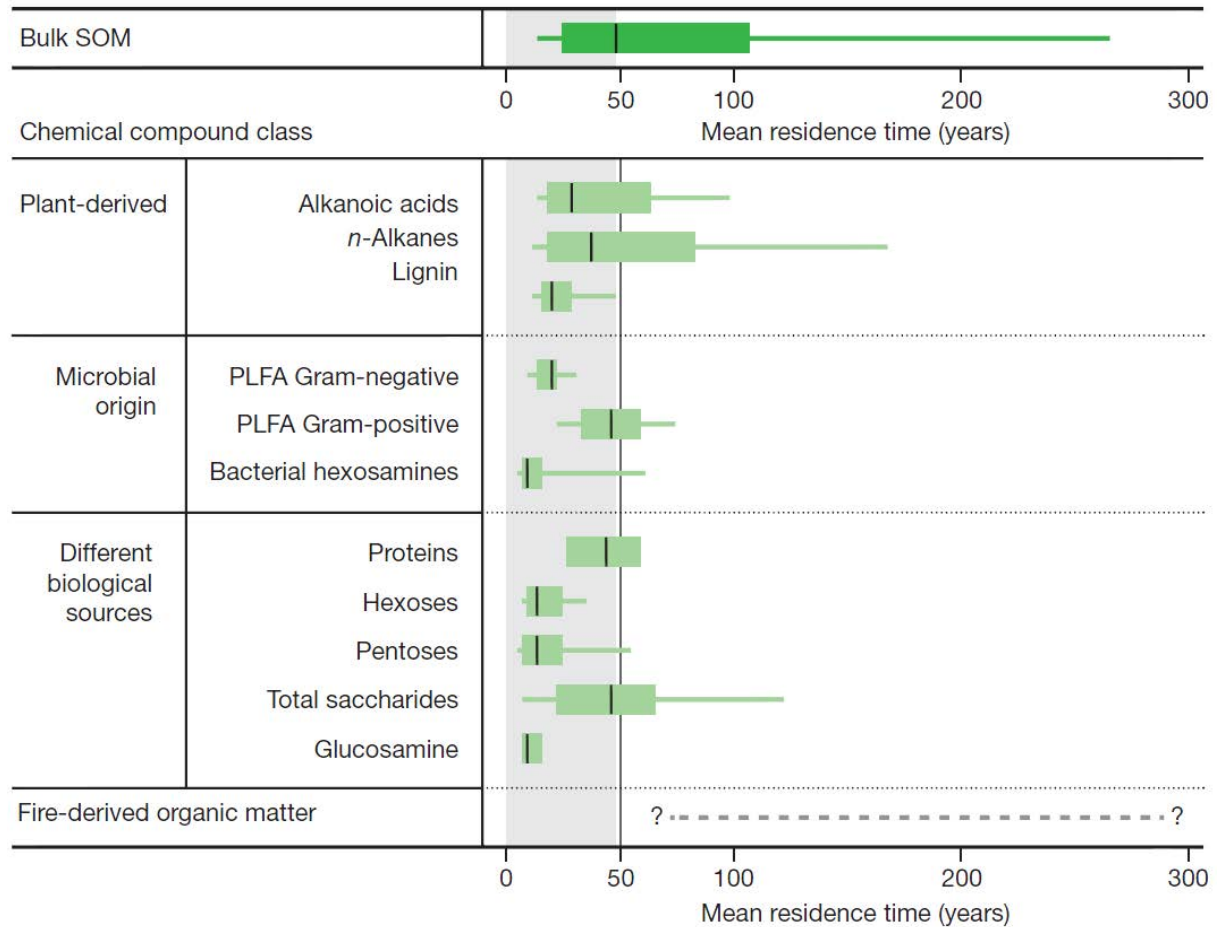


Figure I-7. La structure moléculaire ne contrôle pas la décomposition long-terme des matières organiques des sols (MOS). Certaines molécules dérivées des végétaux (acides alcanoïques, n-alcanes, lignine, par exemple) persistent souvent plus longtemps que d'autres au cours de la biodégradation de la biomasse végétale. Dans les horizons minéraux pourtant, ces composés se dégradent plus rapidement que le pool total de MOS (ligne du haut). A l'inverse, les composés reconnus comme chimiquement labiles (protéines et glucides d'origine végétale ou microbienne), supposés se dégrader rapidement, présentent des temps de résidence moyens (de l'ordre de l'année ou de la dizaine d'années). D'après Schmidt et al. (2011).

Par ailleurs, la proportion d'atomes de carbone (C) et d'azote (N) des molécules organiques affecte leur dégradabilité (consommation, minéralisation) par les communautés microbiennes des sols, et donc leur stabilité dans les sols (Cookson *et al.*, 2005). Par conséquent, les MOD des sols dépendent des MOS et les concentrations en carbone organique dissous (COD) sont fortement corrélées aux teneurs en carbone organique et au rapport C/N des sols (Figure I-8) (Aitkenhead *et al.*, 1999 ; Kindler *et al.*, 2011).

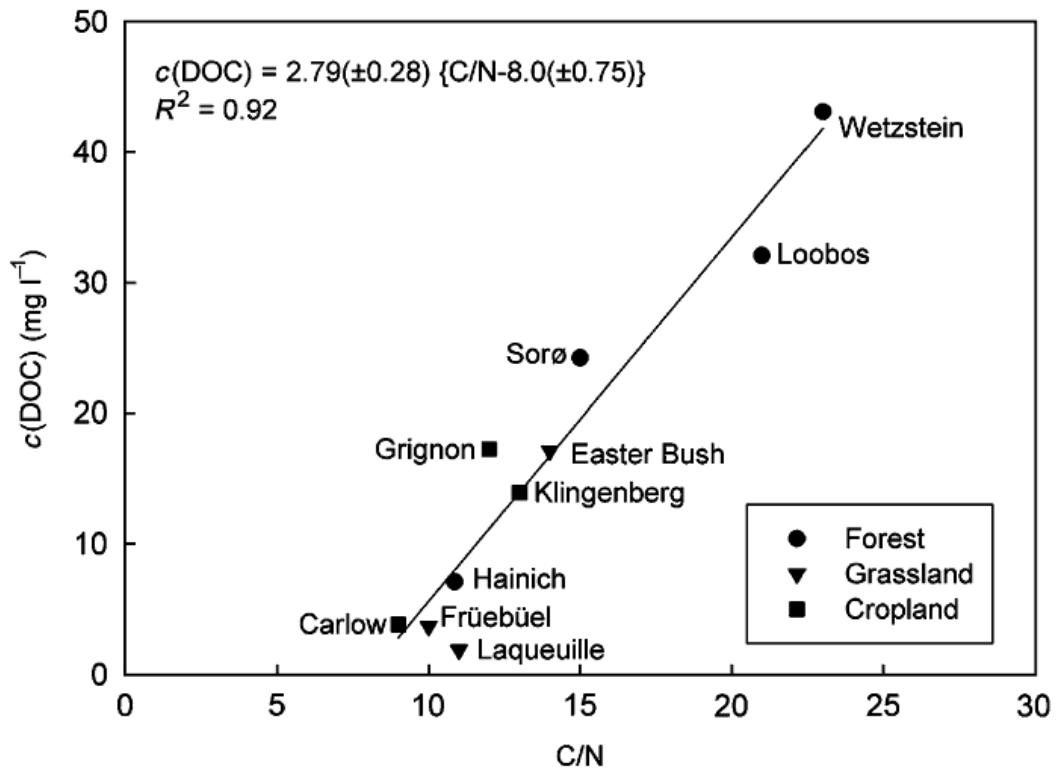


Figure 1-8. Concentrations moyennes en carbone organique dissous (COD) lixivié depuis l'horizon superficiel de sols avec différents rapports C/N. COD ; dissolved organic carbon (DOC). D'après Kindler et al. (2011).

Impact des pratiques agricoles sur les MOS

La culture (occupation du sol), la récolte (exportation de matières organiques), la mise au pâturage (déjections), l'épandage de produits organiques (apports), l'application de biocides (élimination), le travail du sol (fractionnement, tassement), les amendements minéraux (ambiance physico-chimique et statut trophique), l'irrigation et le drainage (régime hydrique) sont autant de pratiques agricoles susceptibles d'influencer la quantité, la nature et la stabilisation des MOS.

Les MOS du bassin versant de Kervidy-Naizin

Le bassin versant de Kervidy-Naizin est un bassin d'agriculture intensive et les MOS présentes sur ce territoire de 4,9 km² peuvent donc être impactées par l'ensemble des pratiques mentionnées ci-dessus. Les occupations du sol se répartissent grossièrement entre maïs (30%), céréales (30%), prairies (20%) et cultures légumières (5-10%). Les 10% du territoire restant sont occupés par d'autres cultures (colza, verger), des bois ou des surfaces artificialisées (routes, bâtiments). Les bois, les friches et les prairies permanentes occupent préférentiellement les sols de bas de pente longeant le cours d'eau, et souvent gorgés d'eau en hiver. L'élevage porcin domine les systèmes de production animale présents sur ce site, suivi par le système mixte bovins lait – porcs et le système bovins lait. Par conséquent, le lisier porcin est l'amendement organique principalement appliqué sur les parcelles cultivées (Durand *et al.*, 2015). De août 2013 à juillet 2014, ces épandages ont impacté environ 24% des sols du bassin versant, avec un taux d'application moyen de 1,7 tonnes de matières sèches par hectare (soit environ 400 kg de C par hectare). Pour plus d'informations sur les activités agricoles pratiquées sur ce territoire et leur impact sur les MOS, les lecteurs sont renvoyés aux résultats présentés dans le rapport sur les données d'enquête collectées dans le cadre du projet ANR MOSAIC (Akkal-Corfini *et al.*, 2014). Combinées aux propriétés des sols et à leur régime hydrique (décrits plus loin) ces pratiques agricoles contrôlent partiellement la répartition des quantités de carbone dans les sols du bassin versant (Figure I-9). L'horizon organo-minéral mesure de 30 à 40 cm de profondeur dans les versants cultivés et diminue jusqu'à atteindre environ 20 cm dans les sols de bas de pente. Les 15 premiers centimètres de sols présentent une teneur moyenne en carbone organique (C_{org}) de 2,7% (± 1,2%) et un taux de matière organique moyen de 4,7% (± 2% ; données ANR MOSAIC). Les sols localisés le long du cours d'eau, sous couverts forestiers ou herbacés présentent généralement les teneurs en carbone organique les plus importantes (>30 g.kg⁻¹).

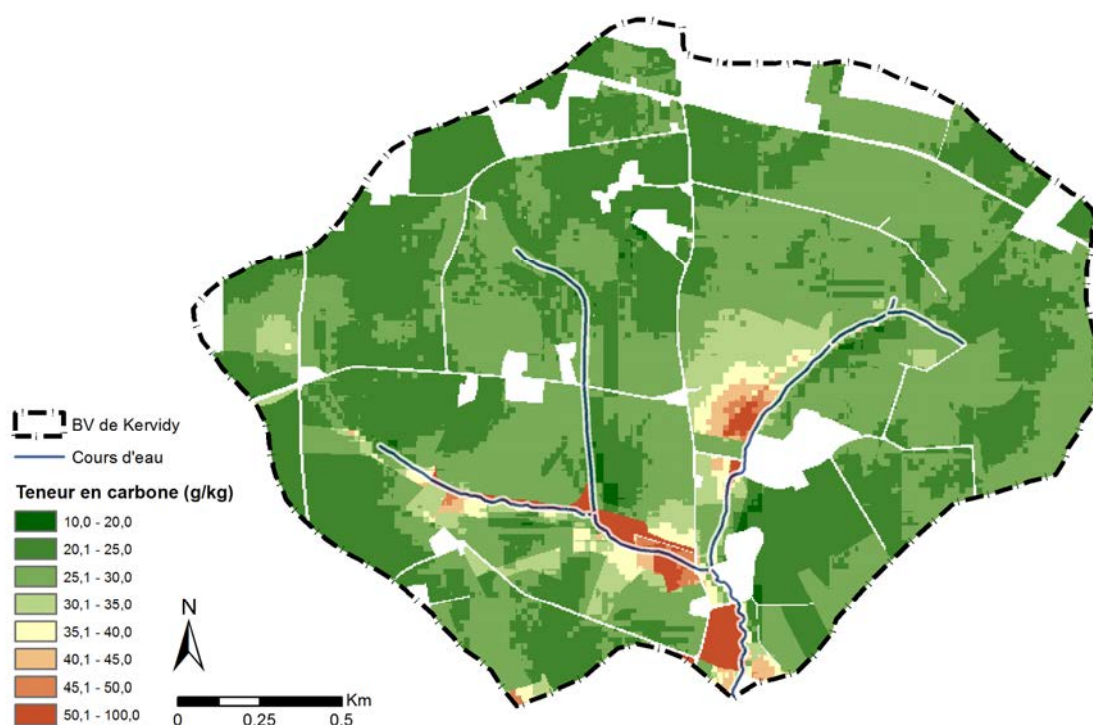


Figure I-9. Organisation spatiale des teneurs en carbone organique des 15 premiers centimètres de sols dans le bassin versant de Kervidy-Naizin. D'après ANR MOSAIC (2014).

2.1.2 Facteurs de contrôle extrinsèques de la formation de MOD

Les facteurs de formation des MOD extrinsèques aux molécules organiques peuvent être classés en facteurs biotiques et abiotiques. Les premiers étant contrôlés par les seconds, on se focalisera ici sur les facteurs abiotiques de contrôle de la formation des MOD. Leurs rôles directs, via le contrôle de processus physico-chimiques, et indirects, via le contrôle de l'activité biologique, sont présentés.

2.1.2.1 Facteurs de contrôle climatiques

2.1.2.1.1 L'humidité

Les MOD sont, par définition, influencées par la teneur en eau du milieu : sans eau, pas de dissolution des MO possible. Les variations d'humidité affectent ensuite le fonctionnement du sol et donc la formation de MOD. Parmi ces états d'humidité variables, on distingue deux extrêmes. Lors de la réhumectation de sols secs, notamment en fin de période estivale, de très fortes teneurs en COD sont couramment observées (Lundquist *et al.*, 1999 ; Tipping *et al.*, 1999). Les trois principales hypothèses avancées sont (i) un effet de dessiccation du sol l'été rendant accessibles à la dissolution des molécules organiques qui ne l'étaient pas antérieurement (Lundquist *et al.*, 1999) ; (ii) la

dégradation d'une partie de la litière de l'année (Chow *et al.*, 2006) ; 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 ou ayant subi un choc osmotique, lors de la réhumectation suivant la sécheresse (West *et al.*, 1992 ; Christ and David, 1996 ; Hytteborn *et al.*, 2015). 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 de COD dérivé de la biomasse microbienne du sol. Un « priming effect » résultant de la sénescence foliaire et/ou des lyses de cellules microbiennes pourrait cependant également expliquer les augmentations de teneurs en COD observées au champ à l'automne (Kalbitz *et al.*, 2007).

Lors de la saturation prolongée des sols, notamment au cours de la période hivernale, une augmentation des concentrations en COD peut aussi survenir (Hagedorn *et al.*, 2000 ; Grybos *et al.*, 2009). En effet, cet engorgement en eau peut conduire à l'établissement de conditions anaérobies 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 réductrice des oxy/hydroxydes de Fe (fer) et Mn (manganèse) conduisant à la libération de MO auparavant complexées à ces formations (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 (Grybos *et al.*, 2009).

2.1.2.1.2 La température

L'effet de la température sur la formation de MOD est en revanche davantage débattu. Il est en effet parfois difficile de dissocier l'effet de la température de celui de l'humidité et des constats simples s'opposent. Les concentrations de COD des sols varient à l'échelle des saisons. Elles sont fortes en été et plus faibles en hiver (Kalbitz *et al.*, 2000). A l'inverse, les stocks de MOS, et donc les concentrations de COD associées, sont plus élevées dans les régions froides que dans les régions chaudes (Kirschbaum, 1995). Des co-variables associées à l'occupation des sols et/ou à leur fonctionnement peuvent être responsables de ces divergences. En effet, les sols des régions boréales ont des couverts végétaux différents de ceux des régions tropicales et sont plus souvent gorgés d'eau. De même, les résultats d'expérimentation en laboratoire fournissent des conclusions contradictoires quant à savoir si la température stimule ou inhibe la formation de COD. Une augmentation de la concentration en 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 ; Xu and Saiers, 2010). Deux hypothèses sont principalement avancées pour expliquer ces observations : (i) une dégradation des MOS plus importante en raison d'un effet positif de la température sur l'activité microbienne ; (ii) l'influence de la température sur des processus abiotiques (désorption, diffusion, solubilité de la MO). A l'inverse, Chow *et al.* (2006) n'observent pas d'effet significatif d'une augmentation de la température sur la quantité de COD

extractible de sols agricoles. A partir du même constat fait sur des sols forestiers, Gauthier *et al.* (2010) attribuent cette absence d'effet à la nature « récalcitrante » des MOS. Enfin, Marschner and Bredow (2002) observent 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, alors utilisé comme substrat, par la biomasse du sol dont l'activité et les besoins augmentent avec la température.

Impact des pratiques agricoles sur les facteurs de contrôle climatiques

Le drainage et l'irrigation (régime hydrique), le travail du sol (aération, tassement), et le choix de la culture (besoins en eau) sont les opérations agricoles susceptibles d'influencer la formation de MOD en perturbant les paramètres humidité et température.

Climat du bassin versant de Kervidy-Naizin

Le bassin versant de Kervidy-Naizin se caractérise par des altitudes faibles, variant entre 93 m et 135 m au-dessus du niveau de la mer, et des pentes douces, excédant rarement 5%. Le climat est tempéré sous influence océanique. La température moyenne annuelle est de 11°C, oscillant relativement peu entre hiver (6°C) et été (17°C). Calculées pour des années hydrologiques (du 1^{er} octobre de l'année n au 30 septembre de l'année n+1) de la période 1994-2014, les précipitations moyennes annuelles sont de 842 mm. Dû à son relief doux, à ses sols peu profonds, et à son substrat imperméable composé de schistes datant du Briovérien (-670 Ma à -540 Ma) ce bassin est caractérisé par une nappe superficielle souvent affleurante. Des travaux de terrain et de modélisation ont ainsi montré que ces zones d'affleurement couvraient des surfaces du bassin variables dans le temps et dans l'espace, allant d'un patchwork de petites surfaces, jusqu'à des superficies de l'ordre de 10 à 20% (Gascuel-Odoux *et al.*, 1998). Ainsi, 20% des sols du bassin versant présentent des traces d'hydromorphie à moins de 40 cm de profondeur, témoins d'un engorgement hivernal de ces sols.

2.1.2.2 Facteurs de contrôle pédologiques

Outre les effets du potentiel redox, déjà abordés, 3 autres propriétés du sol contrôlent la formation de MOD en modifiant l'abondance des charges ioniques des MOS, et donc leur solubilité.

2.1.2.2.1 Le pH

Le niveau d'acidité du milieu contrôle différents processus physico-chimiques et biologiques qui peuvent expliquer les contradictions rapportées pour les effets du pH sur les concentrations de COD. L'effet simple que peut avoir une solution acide (concentrée en protons H⁺) sur les MOS est une protonation des groupements fonctionnels chargés négativement. Cette réaction chimique a pour conséquence de tamponner le pH du milieu et d'affecter la solubilité des MOS en diminuant l'abondance de leurs sites à charges négatives. Cette modification des propriétés intrinsèques aux MOS peut expliquer aussi bien les corrélations positives que les corrélations négatives reportées entre concentrations en MOD et pH. Une augmentation de la solubilité des MOS associée à une plus forte densité de charges négatives peut expliquer les corrélations positives (augmentation des concentrations en milieu basique) (You *et al.*, 1999 ; Kalbitz *et al.*, 2000 ; Evans *et al.*, 2012). Cependant, une augmentation de la solubilité des MOS associée à la protonation et la dissolution des sites de sorption ou de complexation (complexes organo-métalliques) peut aussi expliquer les corrélations négatives (augmentation des concentrations en MOD en milieu acide) (Guggenberger *et al.*, 1994 ; Kalbitz *et al.*, 2000 ; De Troyer *et al.*, 2014).

Le pH affecte également l'activité et la composition de la biomasse microbienne, ce qui a pour conséquence d'impacter la minéralisation des MOS, et donc la formation de MOD. Des pH faibles (milieux acides) peuvent augmenter la contribution de la biomasse fongique à la respiration du sol (Blagodatskaya and Anderson, 1998). Ces microorganismes augmenteraient alors les concentrations en MOD en dégradant les MOS de façon incomplète (Kalbitz *et al.*, 2000 ; Aitkenhead-Peterson *et al.*, 2003).

Le pH affecte la formation de MOD dans les sols, mais le bilan net de cet effet (augmentation ou diminution) semble surtout dépendre de la nature des MOS, des propriétés des sols et de la composition de la biomasse microbienne. Dans le bassin de Kervidy-Naizin, une augmentation de 2 unités du pH (de 5,5 à 7,4) des sols de forêt riparienne humide est, seule, responsable de la solubilisation de plus de 60% du COD libéré après instauration de conditions réductrices (Grybos *et al.*, 2009).

2.1.2.2.2 Les teneurs en anions et cations

L'effet particulier des espèces chargées sur la formation de MOD est difficile à cerner, mais plusieurs processus sont identifiés. Les espèces cationiques minérales ou métalliques (Al³⁺, Fe³⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cu²⁺, Mn²⁺, Pb²⁺, Cr³⁺, Cd²⁺, Na⁺, K⁺) réduisent la solubilité des MOD par (i) diminution de la

densité de charges négatives présentes à la surface des MOD ; ou (ii) floculation ou adsorption des MOD par formation de ponts cationiques (Kalbitz *et al.*, 2000).

Les anions affectent la solubilité des MOS par compétition pour leurs sites d'adsorption sur la phase solide du sol. L'effet de cette compétition est d'autant plus fort que la valence de l'ion augmente : $\text{PO}_4^{3-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$ (Gu *et al.*, 1994 ; Reemtsma *et al.*, 1999 ; Kalbitz *et al.*, 2000).

Encore une fois, le bilan net de l'effet des ions présents en solution (augmentation ou diminution) semble surtout dépendre de la nature des MOS et des propriétés des sols. La dissolution réductrice des oxydes de Fe et de Mn des sols hydromorphes (abordée plus haut) est, seule, responsable de la solubilisation d'environ 20% du COD libéré (Grybos *et al.*, 2009).

2.1.2.2.3 La minéralogie, la texture et la structure du sol

On a déjà pu voir que les propriétés des sols affectaient la formation de MOD. Outre le rôle des oxy-hydroxydes de Fe et Al (aluminium), les minéraux argileux affectent la solubilité des MOD. L'augmentation des surfaces spécifiques, et donc du nombre de sites d'adsorption induite par les structures particulières des argiles améliore l'adsorption des MOD à la phase solide des sols (Jardine *et al.*, 1989 ; Nelson *et al.*, 1993 ; Gu *et al.*, 1994). Ce sont les MOD hydrophobes qui sont préférentiellement adsorbées. Si la minéralogie et la texture du sol contrôlent l'abondance des sites d'adsorption disponibles pour les MOD (Figure I-10), la structure du sol contrôle la vitesse de l'écoulement de l'eau dans le sol et donc les temps de contact entre phase solide et phase liquide. Les MOD transitant rapidement par les macropores du sol après un événement pluvieux sont donc moins facilement adsorbées que les MOD transitant plus lentement dans la microporosité (Kalbitz *et al.*, 2000).

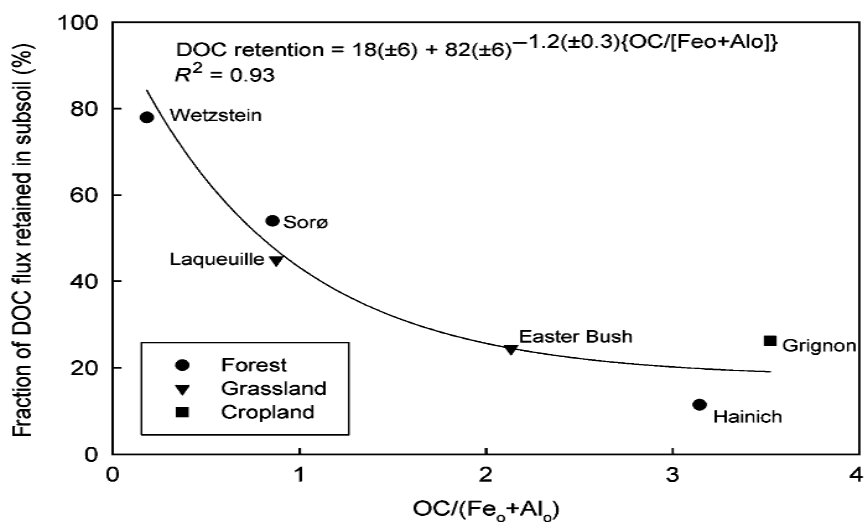


Figure I-10. Rétention du carbone organique dissous (COD) dans les horizons minéraux des sols associée au ratio des teneurs en carbone organique et en éléments Fer (Fe) et Aluminium (Al) de ces horizons. COD ; dissolved organic carbon (DOC). D'après Kindler *et al.* (2011)

Impact des pratiques agricoles sur les facteurs de contrôle pédologiques

Parmi les pratiques agricoles, le chaulage, le pâturage, la fertilisation et le travail du sol impactent la solubilité des MOS. Ces effets sont parfois difficiles à mettre en évidence au champ, en raison des mécanismes antagonistes qu'ils contrôlent (Chantigny, 2003). En modifiant le pH et les teneurs en anions et cations (par apports), le chaulage, le pâturage (pissats et excréments) et la fertilisation sont susceptibles d'augmenter comme de diminuer la solubilité des MOS. Le travail du sol, en modifiant la structure du sol peut quant à lui augmenter la surface spécifique de la phase solide ou diminuer les temps de contact entre le sol et la solution de sol par création de chemins préférentiels d'écoulement de l'eau, ce qui diminue ou augmente, respectivement, les concentrations de MOD en solution.

Plus spécifiquement, et dans le but d'illustrer (i) les effets contradictoires des pratiques agricoles (labour, et occupation des sols) sur les concentrations en COD des sols ; et (ii) la difficulté de les évaluer ; quelques exemples sont rapidement présentés. Vinther *et al.* (2006) mettent en évidence un effet positif de la présence d'un couvert végétal sur la concentration de COD à 30 et à 90 cm. La concentration en COD est également plus élevée dans une prairie de neuf ans sur sol sableux comparée à deux prairies temporaires de un et huit ans. La concentration est d'autant plus élevée que la durée de la prairie est longue. La formation de COD serait favorisée par le turnover de la biomasse et l'activité biologique associée à la présence du couvert végétal. Mais d'autres études menées sur des sols limoneux ou limoneux argileux (Royer *et al.*, 2007 ; Ruark *et al.*, 2009) ne montrent pas d'effet du type de couvert et du type de fertilisation sur la formation de COD. Walmsley *et al.* (2011) suggèrent que ces résultats contradictoires pourraient être imputables à la texture des sols. En effet, la lixiviation du COD étant fortement influencée par les processus de sorption dans les horizons minéraux, il est possible que les effets induits par les changements de pratiques soient atténués ou disparaissent du fait de l'adsorption du COD sur les constituants minéraux des horizons profonds.

Pédologie du bassin versant de Kervidy-Naizin

Le substratum du bassin du Coet-Dan est composé de schistes datant du Briovérien (-670 Ma à -540 Ma), de couleur gris à gris verdâtre. L'altération de cette roche sédimentaire saine a conduit à la formation d'altérites de schistes dont l'épaisseur, et l'évolution et la composition minéralogique diffèrent entre les zones de plateaux (plus épaisses, à la minéralogie plus évoluée) et celles de fonds de vallée (minéralogie moins évoluée avec hématite et goethite cryoturbée). Des formations superficielles loessiques et alluviales recouvrent ce limon d'altération des schistes avec des abondances variables selon leur position dans le paysage. Les limons d'origine éolienne (loess) contenant plus ou moins de graviers de schiste et de quartz dominant dans les sols de plateaux et de versants sur une épaisseur allant de 0,5 m à 1,5 m, selon la pente et l'orientation du versant. Tandis qu'une accumulation alluviale de quartz et de grès compose principalement les sols de fonds de vallée (Pellerin and Van Vliet-Lanoe, 1998). Ces sols sont globalement acides avec un pH moyen de 6, variant entre 3,9 et 7,2 dans les 15 premiers centimètres de sols (données ANR MOSAIC). Les teneurs moyennes en azote total (N) et phosphates (P_2O_5 , méthode Dyer) sont de 0,23% ($\pm 0,08\%$) et 0,64‰ ($\pm 0,33\%$), respectivement.

2.1.3 Synthèse

En 2012, Kaiser and Kalbitz (2012) synthétisent une partie de ces processus dans un modèle conceptuel permettant d'expliquer les variations verticales de composition et d'âge des MOS et des MOD (Figure I-11). Dans ce modèle, le transfert des MOD à l'horizon de sol sous-jacent intervient après 3 processus : (i) sorption ou floculation des composés végétaux dérivant de la litière par association aux sites réactifs du sol (oxy-hydroxydes de Fe ou Al, cations, ...); (ii) dégradation de ces MO adsorbées aux phases solides du sol par la biomasse microbienne; (iii) dissolution ou désorption des MO ainsi dégradées et transfert vertical provoqués par l'arrivée de MO peu dégradées, plus compétitives pour les sites d'adsorption. Les MOD retrouvées à la base du profil de sol sont donc des produits de dégradation générés par l'activité microbienne, et plus elles sont échantillonnées en profondeur, plus elles sont dégradées. D'après les auteurs, l'application de ce modèle conceptuel se limiterait aux sols minéraux dans lesquels les eaux de percolations dominant les processus de transport, et serait donc applicable aux Luvisols qui dominant sur le bassin versant de Kervidy-Naizin (Curmi *et al.*, 1998a). De plus, ce modèle conceptuel ne s'applique pas aux sols saturés dans lesquels se mettent en place des écoulements préférentiels rapides, majoritairement latéraux. L'instauration de tels écoulements réduit les possibilités de mise en place des réactions de sorption/complexation et la consommation de ces MO immobilisées par la biomasse microbienne.

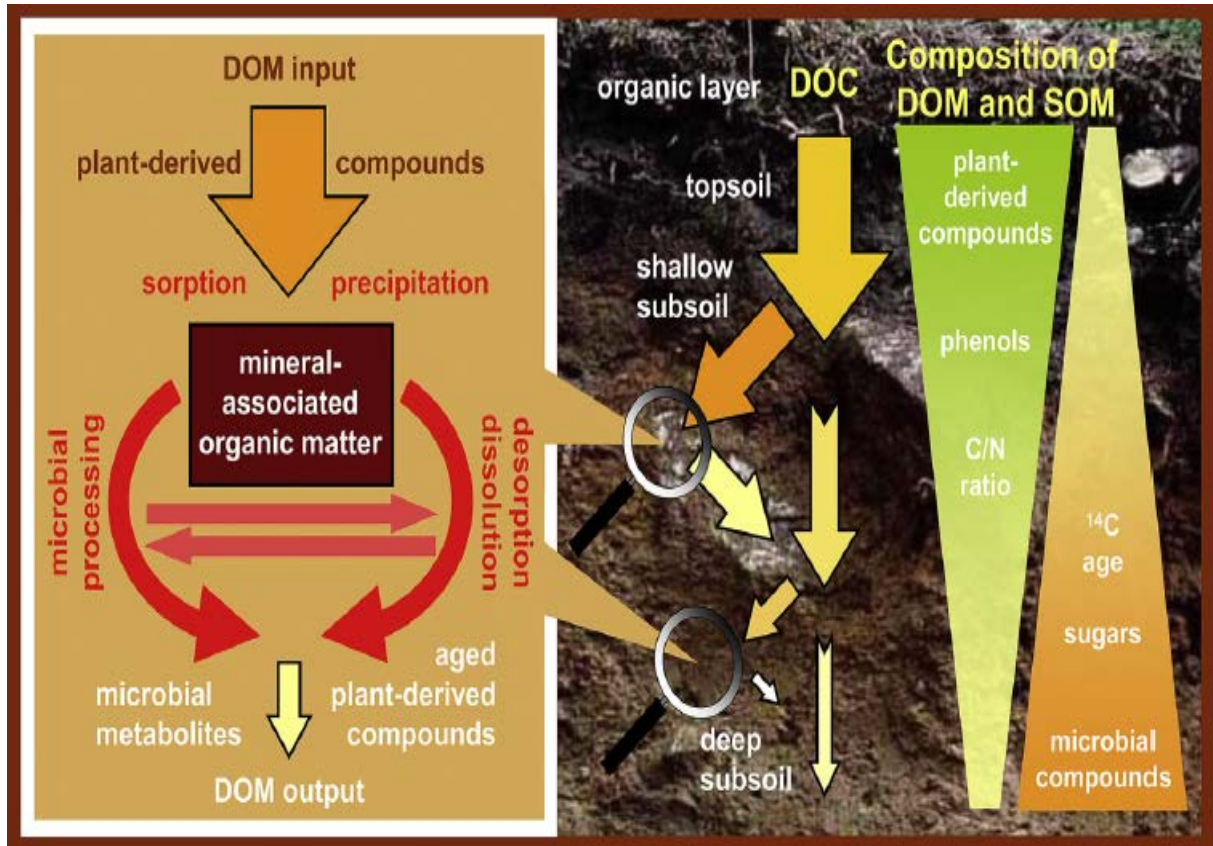


Figure I-11. Cycles des matières organiques dissoutes (MOD) dans les sols.

Les processus qui ont lieu tout au long du profil de sol sont présentés dans la partie de gauche de la figure. En conséquence des processus successifs d'adsorption-précipitation, dégradation microbienne, désorption-dissolution (cf. texte), les proportions de composés organiques végétaux récents diminuent avec la profondeur, tandis que les composés organiques microbiens (métabolites) et les composés végétaux anciens (dégradés) augmentent. MOD ; dissolved organic matter (DOM). D'après Kaiser and Kalbitz (2012).

L'horizon de sol est une couche de sol, unité élémentaire du profil de sol (ou solum). Un horizon de sol est caractérisé par ses propriétés pédologiques et les MOD qui s'y forment dépendent du couvert végétal présent en surface du solum et de sa position dans le bassin. L'occupation du sol contrôle notamment la quantité et la nature des MO apportées au solum. La position topographique du solum dans le paysage détermine la fréquence et la durée de sa saturation, et donc les différents niveaux d'humidité, intermédiaires auxquels il est soumis. Dans le bassin de Kervidy-Naizin par exemple, le fonctionnement hydrologique est dominé par des fluctuations de la nappe développée sur un substrat imperméable. Les sols de bas de pente, proches du cours d'eau subissent un engorgement prolongé en période hivernale, contrairement aux sols des versants. Les propriétés des sols enfin contrôlent la solubilité des MOD et donc leur potentiel transfert. Dans le bassin étudié, les horizons d'accumulation des argiles (horizon Btg) des sols des zones ripariennes présentent davantage d'oxy-hydroxydes de Fe que ces mêmes horizons dans les sols de versant, favorisant l'adsorption des MOD mais aussi leur possibilité de relargage en conditions réductrices. Finalement, cette section montre qu'un horizon de sol peut être caractérisé par la concentration et la composition des MOD qui s'y forment.

Le bassin versant peut alors se concevoir comme un assemblage de profils de sol eux-mêmes composés par la superposition d'horizons de sol, caractérisés par des MOD spécifiques (Figure I-12). Si cette conception permet d'avoir une image statique du bassin versant et de l'organisation spatiale des sources de MOD, elle ne permet pas de comprendre comment les MOD formées dans les horizons de sol sont transférées au cours d'eau et à l'exutoire du bassin versant.

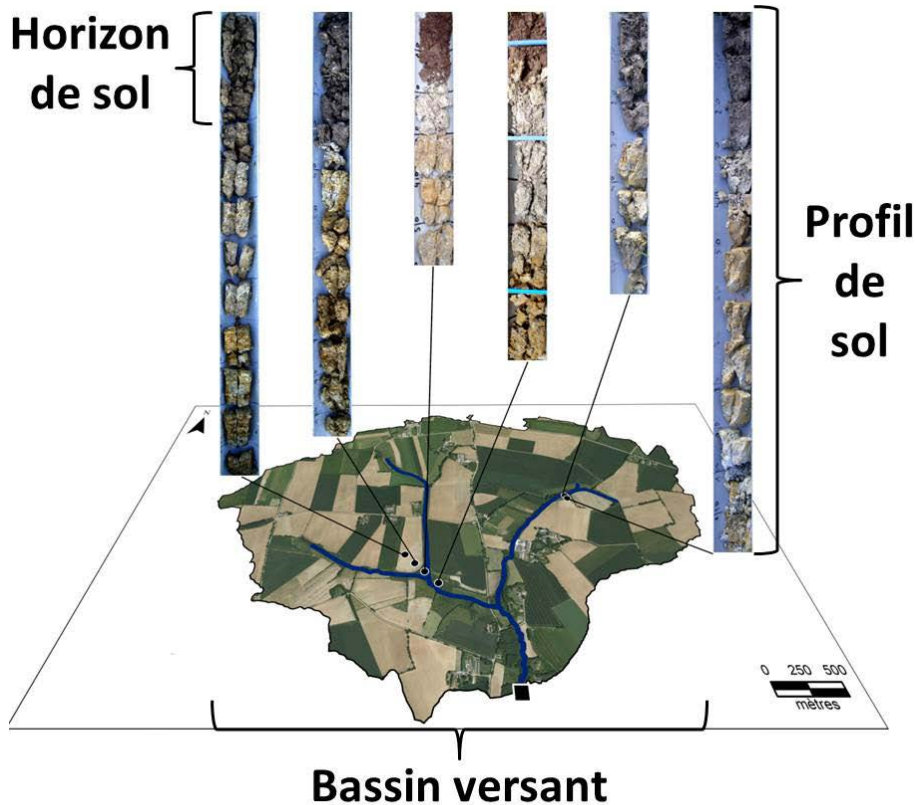


Figure I-12. Bassin versant de Kervidy-Naizin.

Le bassin versant est composé d'horizons de sol organisés en profils de sol caractérisés par une occupation du sol et une localisation (altitude, distance au cours d'eau). Les eaux reçues par cette surface et non évapotranspirées sont drainées jusqu'à l'exutoire du bassin (carré noir), après un temps de stockage plus ou moins long dans les sols et le sous-sol.

2.2 Transfert des MOD des sols vers la rivière et processus associés

2.2.1 Exportation de MOD par la rivière : Concepts et exemples

Lorsque l'humidité des sols est comprise entre l'humidité à la capacité au champ et la saturation, ces sols sont des sources de MOD. C'est l'eau qui, en s'écoulant dans ces horizons de sol, active ces sources de MOD. Elle transporte alors les MOD d'un horizon à l'autre jusqu'à atteindre la rivière. Si l'eau est bien le moteur du transfert des MOD des sols au cours d'eau, ce sont les variables climatiques (températures et précipitations) qui l'animent de façon directe (pluies) ou indirecte (évapotranspiration) et ce sont les interactions entre hydrologie, topographie et pédologie qui contrôlent son rendement. En effet, la contribution d'une source aux exportations de MOD au ruisseau dépend (i) de son activation par formation d'écoulements dans l'horizon de sol source ; et

(ii) des chemins d'écoulement de l'eau entre la source et le ruisseau. Conceptuellement, il y a donc 3 états dans lesquels peuvent se trouver les horizons de sol d'un bassin versant : puits, source active, source contributive (Figure I-13). Les résultats issus de la littérature illustrent les mécanismes en jeu, à l'échelle des crues et des saisons. Ces échelles temporelles sont privilégiées pour les importantes variations d'écoulement qu'elles impliquent. En effet, les crues sont générées par des processus de ruissellements à la surface du sol, tandis que les niveaux de nappe varient saisonnièrement sous l'influence du climat, affleurant l'hiver dans les sols de fonds de vallée.

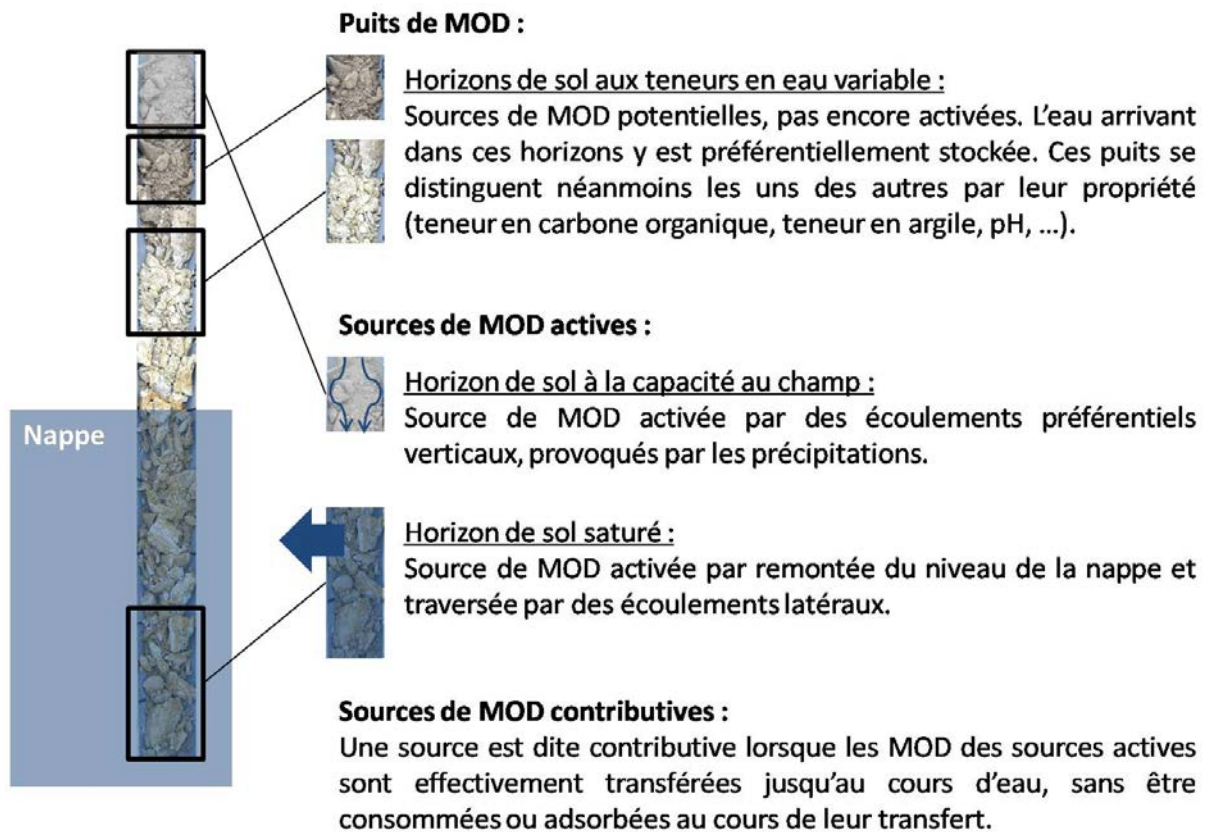


Figure I-13. Classification des horizons de sol en puits et sources de matière organique dissoutes (MOD), processus d'activation et de transfert.

Les flèches bleues représentent la direction des écoulements de l'eau, dans les sols saturés ou dont la teneur en eau est à la capacité au champ. Le rectangle bleu représente la nappe qui sature les horizons de sol.

De nombreux travaux ont montré que la connexion au cours d'eau de sols ou d'horizons de sol enrichis en MOS, situés dans des zones humides, des zones ripariennes ou des zones de fonds de vallée, provoque l'augmentation des concentrations de COD de la rivière (Aitkenhead *et al.*, 1999 ; Billett *et al.*, 2006 ; Morel *et al.*, 2009 ; Wohlfart *et al.*, 2012). Pour des bassins versants situés en milieu boréal, Laudon *et al.* (2011) ont proposé un abaque synthétisant les relations liant les sources de MOD (zones humides dans les points bas et forêts sur les points hauts) et leur changement de contribution aux exportations de MOD. Les auteurs montrent que ces changements sont contrôlés

par les écoulements (débits), et donc par la connexion de ces sources au cours d'eau, par variation des niveaux de nappe (Figure I-14).

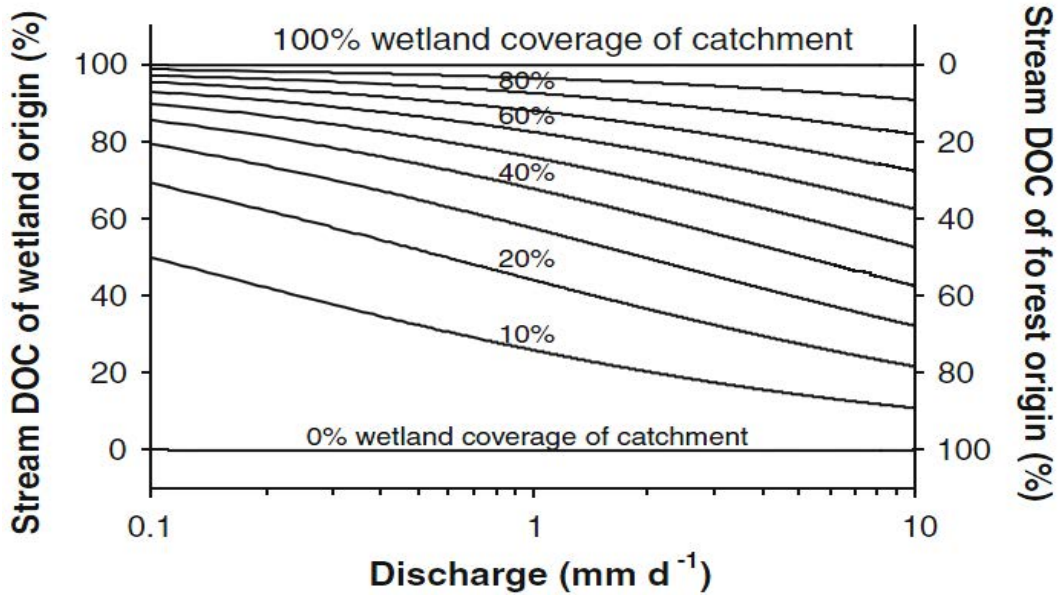


Figure I-14. Contribution relative du carbone organique dissous (COD) provenant de 2 sources différentes : les forêts et les zones humides.

La contribution de chacune de ces sources est évaluée pour différents débits et pour des cours d'eau drainants des bassins versants avec différentes proportions de zone humide. COD ; dissolved organic carbon (DOC). D'après Laudon et al. (2011).

La comparaison de différents sous-bassins bretons montre également le rôle de la topographie sur les interactions sols-rivières, et donc sur les concentrations moyennes en COD mesurées dans les rivières. Ainsi, plus la pente moyenne du bassin est élevée, moins les concentrations sont élevées (Figure I-15) (Gruau et al., 2004).

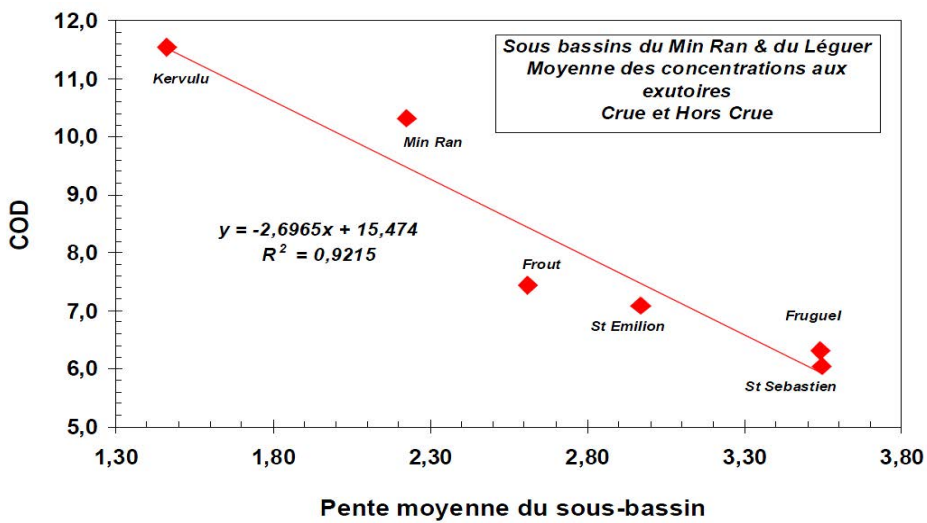


Figure I-15. Contrôle de la topographie (pente moyenne) sur les teneurs en carbone organique dissous (COD) dans la rivière.

D'après Gruau et al. (2004).

A ces interactions entre hydrologie et topographie en partie responsables de l'activation des sources de MOD, s'ajoutent les interactions entre hydrologie et pédologie. Comme les précédentes, ces interactions peuvent contrôler l'activation des sources. En effet, un sol bien drainant et à faible réserve utile retient peu l'eau, qui s'écoule alors facilement verticalement ou latéralement. Les horizons superficiels, riches en MOD, d'un sol bien drainant seront moins facilement et moins souvent activés que ceux d'un sol peu drainant, hydromorphe. En outre, les interactions entre hydrologie et pédologie contrôlent la contribution des sources aux exportations de MOD, par les mécanismes décrits dans la section précédente. En effet, la solubilité des MOD transférées peut être affectée par réaction avec les composantes de l'horizon de sol traversé (pH, cations, argiles), la biomasse ou les MOS rencontrées. Ainsi, Huang *et al.* (2013) observent le long d'un gradient altitudinal de bassins chinois des relations négatives ou l'absence de relation entre les concentrations en COD et les teneurs en carbone organique des sols (carbone organique du sol, carbone organique du sol extrait à l'eau et rapport C/N). Les auteurs soulignent que l'adsorption du COD dans les sols riches en minéraux argileux et limoneux situés en amont peut contribuer à réduire les concentrations de COD mesurées dans la rivière.

Impact des pratiques agricoles sur le transfert des MOD à la rivière

Les cultures (développement racinaire, évapotranspiration), le travail du sol (semelle de labour), l'irrigation (entrée d'eau) et le drainage sont les activités agricoles pouvant affecter le transfert des MOD, en impactant les quantités d'eau apportées ou les chemins d'écoulement de l'eau.

Cependant, le contrôle de la quantité et de la géométrie des sources de MOD contributives par les écoulements de l'eau et leurs variations est fortement dépendant des conditions locales, propres à chaque bassin versant, ce qui rend les comparaisons entre bassins difficiles (Dawson *et al.*, 2008 ; Clark *et al.*, 2010 ; Huang *et al.*, 2013). Les recherches qui ont permis de caractériser le relief (Van Vliet-Lanoe *et al.*, 1998), la géologie (Pellerin and Van Vliet-Lanoe, 1998), les sols (Curmi *et al.*, 1998a; Walter and Curmi, 1998), et d'aboutir ainsi à la compréhension de la réponse du bassin de Kervidy-Naizin aux évènements climatiques (son fonctionnement hydrologique) (Curmi *et al.*, 1998b) sont donc rappelées.

2.2.2 Cas du bassin versant de Kervidy-Naizin

L'organisation spatiale des sols et de leurs propriétés hydrodynamiques selon la topographie a permis de diviser le bassin de Kervidy-Naizin en 2 domaines au fonctionnement hydrologique spécifique (Curmi *et al.*, 1998b) :

- Le domaine amont qui présente les épaisseurs de sols et d'altérites de schiste les plus importantes et dont les premiers horizons de sol sont bien drainants, caractérisés par une conductivité hydraulique à saturation d'environ 10^{-5} m.s^{-1} . Les transferts d'eau y sont essentiellement verticaux, responsables chaque année d'une grande amplitude de variation des hauteurs piézométriques (6 à 7 m).
- Le domaine aval qui présente des épaisseurs de sols et d'altérites de schistes plus faibles et dont les premiers horizons de sol sont mal drainants, caractérisés par une conductivité hydraulique à saturation d'environ 10^{-6} m.s^{-1} . Les transferts d'eau y sont essentiellement latéraux, responsables chaque année d'une faible amplitude de variation des hauteurs piézométriques (1 à 3 m).

Au sein de chacun de ces domaines, l'eau est partagée entre une zone non saturée (ou zone vadose) et une zone saturée (ou nappe) et sa répartition entre ces zones varie dans le temps. La confrontation des compositions chimiques des eaux de nappe et de rivière a permis d'interpréter le fonctionnement hydrologique du bassin de Kervidy-Naizin selon 2 dynamiques temporelles. Un fonctionnement saisonnier caractérisé par 3 périodes hydrologiques (Molenat *et al.*, 2008 ; Aubert *et al.*, 2013b ; Lambert *et al.*, 2013) (Figure I-16):

- Une période de réhumectation des sols de bas de versant après la période estivale, sèche
- Une période de remontée des niveaux piézométriques dans les sols de plateau provoquant la saturation prolongée des sols de bas de versant et un fort gradient hydraulique entre ces deux domaines
- Une période de récession des niveaux piézométriques aboutissant bien souvent au tarissement du ruisseau dans le courant de l'été

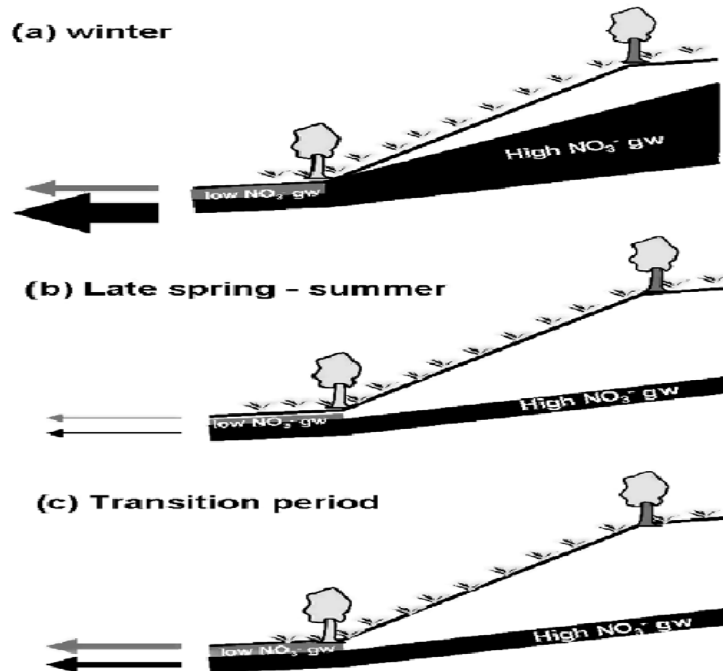


Figure I-16. Schéma de fonctionnement du bassin versant expliquant les variations de concentrations en nitrates (NO_3^-) dans la rivière.

Les variations du niveau de la nappe et de son interaction avec les sources de NO_3^- distribuées le long du versant contrôlent les variations de concentration en nitrates dans la rivière. Les flèches grises et noires indiquent respectivement la contribution à la rivière d'eau faiblement concentrées en provenance des zones ripariennes et d'eau riche en nitrate provenant des hauts de versant. D'après Molenat *et al.* (2008).

Un fonctionnement particulier, associé aux évènements pluvieux, se superpose à ce fonctionnement hydrologique saisonnier. En identifiant la composition chimique de différents compartiments hydrologiques (solutions superficielles de bas de versant et de plateau, eaux de nappe et de pluie), l'application d'un modèle de mélange de pôles contributeurs (end-member mixing analysis, EMMA) permet d'estimer la contribution de ces compartiments à l'écoulement de l'eau dans la rivière. Sur l'ensemble des volumes d'eau exporté en crue, les contributions des sols de bas de versant, de la nappe superficielle, de la nappe profonde et des eaux de pluie sont respectivement comprises entre 25-50%, 20-45%, 5-20%, 5-20% (Durand and Torres, 1996 ; Morel *et al.*, 2009). A partir de ces estimations, Morel *et al.* (2009) ont estimé qu'entre 64 et 86% du COD exporté durant une crue provenaient des sols des zones humides ripariennes. La nappe superficielle est le second compartiment hydrologique contribuant à l'exportation de 5 à 35 % du COD en crue.

2.2.3 Synthèse

Dans leur synthèse publiée dans la revue *Biogeochemistry*, Marin-Spiotta *et al.* (2014) soulignent que l'application du modèle conceptuel de Kaiser and Kalbitz (2012) à l'échelle du bassin versant conduit à l'évidence que selon les chemins d'écoulement de l'eau (et donc de la saturation et de la connexion des sols au cours d'eau), les caractéristiques des MOD transférées à la rivière varient (Figure I-17). Le bassin versant est donc composé de puits de MOD, caractérisés chacun par une teneur et une composition particulière, et dont le potentiel à devenir des sources actives varie dans

l'espace. Leur contribution, quant à elle, varie dans le temps sous contraintes hydrologiques, topographiques et pédologiques. Généralement plus concentrés en MO relativement aux horizons de sols sous-jacents, les horizons superficiels des sols sont les sources principales de MOD. Ainsi, les horizons superficiels des zones humides ripariennes sont les sources privilégiées de MOD pour la rivière, tandis que les horizons superficiels des sols de versant sont des sources occasionnelles de MOD. Leur contribution est en effet compliquée par 2 facteurs : (i) leur position topographique, qui peut rendre leur activation (par saturation ou lorsque la teneur en eau atteint la capacité au champ) occasionnelle ; et (ii) leur distance au cours d'eau qui lorsqu'elle est importante rend plus probable « l'immobilisation » d'une partie des MOD exportées dans un autre horizon de sol. On comprend alors que l'essentiel de cette contribution a lieu lorsque les niveaux de nappe augmentent. Un continuum de sols saturés connectant directement les sources de MOD au cours d'eau se met alors en place. C'est dans ces conditions que la contribution des horizons de sol aux transferts de MOD à la rivière est favorisée (Laudon *et al.*, 2011 ; Lambert *et al.*, 2013).

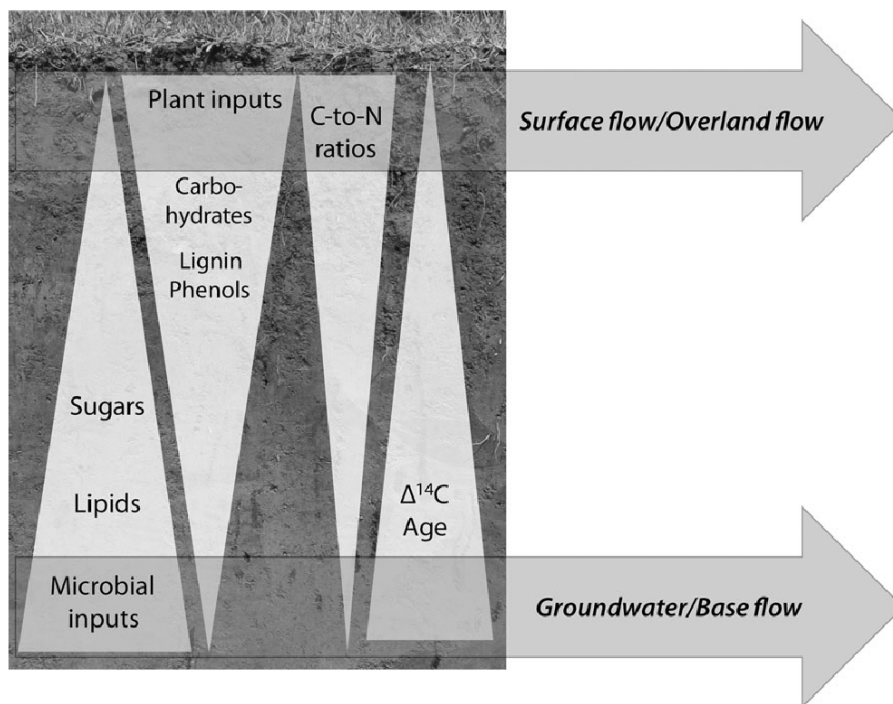


Figure I-17. La composition chimique et l'âge des matières organiques transportées depuis les sols vers le cours d'eau reflètent la composition et l'âge des matières organiques des sols.

Elles sont fonction de la profondeur et des chemins d'écoulement de l'eau. Les horizons superficiels des sols sont enrichis en composés organiques d'origine végétale, récents, caractérisés par un rapport C/N relativement élevé, des teneurs en glucides et en lignines importantes. Les horizons plus profonds, quant à eux, accumulent des composés organiques dégradés, plus anciens, caractérisés par des composés dérivant de l'activité microbienne aux rapports C/N plus faibles. En débit de base et/ou de faible niveau de nappe, les matières organiques dissoutes (MOD) transférées au cours d'eau sont caractéristiques des horizons profonds, tandis qu'en période de crue et/ou de hauts niveaux de nappes, les MOD exportées sont caractéristiques des horizons de surface. D'après Marin-Spiotta *et al.* (2014).

La quantité et la nature des MOD transférées en un point du ruisseau dépendent donc fortement des sols situés à l'amont, de leur organisation et de leurs propriétés. Dans le cours d'eau,

les MOD tout juste transférées retrouvent d'autres MOD d'origine allochtone, arrivées plus en amont dans le réseau hydrographique, et des MOD d'origine autochtone. Avant d'atteindre l'exutoire, cet ensemble de MOD d'origines diverses peut encore réagir avec des facteurs biotiques et abiotiques.

2.3 Transfert des MOD dans les rivières

Etant centré sur les transferts de MOD des sols vers les eaux dans un petit bassin versant agricole, le devenir des MOD dans les cours d'eau est supposé de moindre importance pour le sujet traité. Il présente néanmoins un intérêt certain pour les enjeux associés aux cycles du carbone et aux transferts possibles des MOD du réservoir « sol » au réservoir « océan ». Les mécanismes impliqués au cours de cette phase du transfert concernent aussi bien les MOD d'origine autochtone, produites plus ou moins directement à partir de l'activité des organismes autotrophes aquatiques, les algues et macrophytes (Figure I-18), que les MOD d'origine allochtone, transférées depuis les sols. Comme pour le milieu sol, les facteurs de contrôles des réactions des MOD en milieux aquatiques sont intrinsèques et extrinsèques aux molécules organiques. Les facteurs de contrôle extrinsèques, abiotiques et biotiques sont ici présentés brièvement.

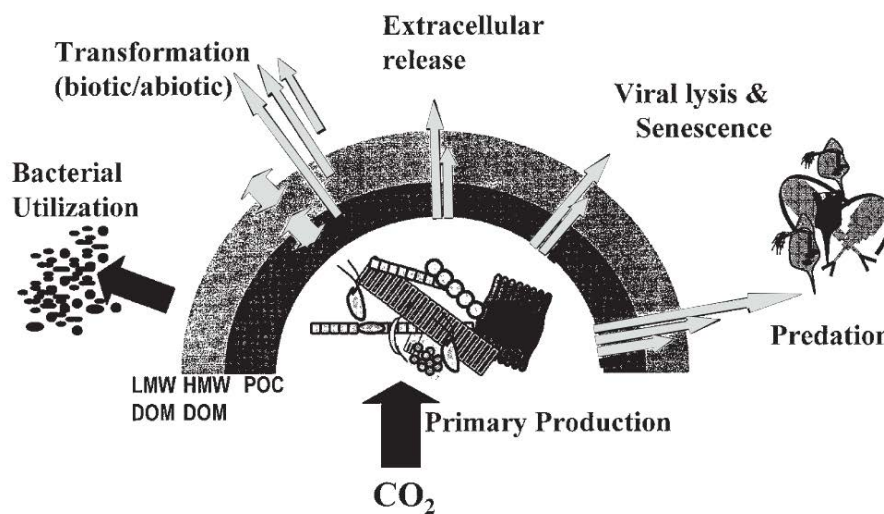


Figure I-18. Devenir et principales voies de transformation des matières organiques dissoutes (MOD) dérivant du phytoplancton et des macrophytes se développant dans les systèmes aquatiques.

Les flèches indiquent les flux de matières organiques d'un compartiment à l'autre et selon les différents processus de transformation. Carbone organique particulaire (particulate organic carbon, POC) ; MOD de bas poids et de haut poids moléculaire (low molecular weight : LMW et high molecular weight : HMW, respectivement). D'après Bertilsson and Jones Jr (2003).

2.3.1 Facteurs de contrôle extrinsèques du transfert des MOD dans les milieux aquatiques

2.3.1.1 Facteurs abiotiques

Parmi les facteurs abiotiques de contrôle des transformations des MOD dans la rivière, l'écoulement de l'eau (turbulent ou laminaire) impacte les temps de contact, l'homogénéisation de la

colonne d'eau et donc les probabilités d'occurrence des différentes réactions. Des réactions communes à celles se déroulant dans le sol ont également lieu dans la rivière. Ainsi, sous l'effet du pH et de la composition ionique du nouveau milieu rencontré, les MOD peuvent flocculer par réaction entre elles ou avec les solutés, s'adsorber sur ou se désorber des particules de sol ou des sédiments présents dans le ruisseau (Figure I-19). A ces réactions abiotiques déjà décrites, s'ajoute la photodégradation. Sous l'effet des rayonnements ultra-violet (UV) les molécules organiques possédant des groupes fonctionnels aromatiques, peuvent être brisées en molécules de taille inférieure (Moran and Covert, 2003 ; Stedmon and Markager, 2005 ; Stanley *et al.*, 2012). Il existe 3 classes de rayonnements UV (UVA, UVB et UVC) qui se distinguent par leur gamme de longueurs d'ondes, et donc une énergie et une capacité de pénétration. Les UVA, par exemple, avec des longueurs d'ondes longues (400-315 nm) pénètrent davantage le milieu que les UVC, aux longueurs d'ondes courtes (280-100 nm), mais sont moins énergétiques que ces derniers, et présentent donc un potentiel de dégradation des MOD plus faible. Les UVB (315-280 nm) ont quant à eux des propriétés de dégradation et de pénétration intermédiaires. En affectant le temps d'exposition des MOD au rayonnement (par contrôle du régime d'écoulement des cours d'eau) et la photodégradation (par contrôle de l'intensité du rayonnement), on comprend que le climat est également un facteur de contrôle important.

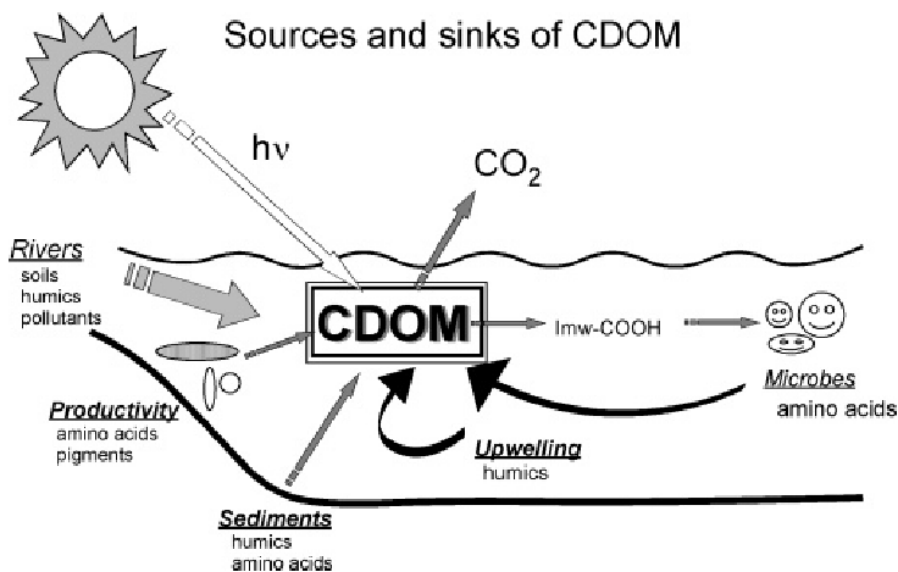


Figure I-19. Apports de matières organiques dans l'écosystème aquatique et potentiel traceurs chimiques d'identification de ces apports. D'après Coble (2007).

2.3.1.2 Facteurs biotiques

Les facteurs de contrôle biotiques des transformations des MOD dans les milieux aquatiques concernent leur recyclage (hydrolyse et consommation) par les organismes hétérotrophes, qui utilisent une partie des MOD comme source de carbone, et/ou d'électron, et/ou d'énergie (Webster

and Meyer, 1997 ; Kaplan and Newbold, 2003). Les composés organiques simples (glucose, acides aminés) sont les formes de MOD préférentiellement consommées (Massicotte and Frenette, 2011 ; Ghosh and Leff, 2013), mais ce ne sont pas les seules. En effet, le constat de la diminution des proportions de MOD dérivées des matériels végétaux entre les bassins de tête et les estuaires a permis de conclure à leur consommation au cours de leur transfert (Marin-Spiotta *et al.*, 2014).

Impact des pratiques agricoles sur le transfert des MOD dans la rivière

Encore une fois les pratiques agricoles sont susceptibles de modifier le fonctionnement des écosystèmes aquatiques. Outre les pratiques qui affectent la qualité et la quantité des MOS et des MOD exportées et déjà évoquées dans les sections précédentes, trois pratiques peuvent être ici particulièrement mises en avant. La gestion des zones ripariennes qui lorsqu'elles sont arborées fournissent une barrière protectrice (feuillage) aux MOD contre les rayonnements UV incidents. Cet effet est donc surtout valable pour les cours d'eau de faible largeur, plutôt situés en tête de réseau hydrographique. Les fertilisations azotées, phosphorées et organiques en augmentant les concentrations en nutriments des cours d'eau affectent les processus de transformations (production et consommation) des MOD dans la rivière (Findlay, 2003 ; Olapade and Leff, 2006). Enfin, les actions de remembrement visant à linéariser les parcelles agricoles pour en faciliter la culture ont rectifié le lit des cours d'eau (élimination des méandres et approfondissement) et en ont donc modifié le régime hydrodynamique.

Les MOD autochtones du bassin versant de Kervidy-Naizin

Dans le bassin versant de Kervidy-Naizin, les processus en place dans la rivière ont été peu étudiés et sont souvent négligés. Ils interviennent surtout au printemps et à l'été, alors que les flux de MOD sont faibles, dues à la baisse des niveaux de nappe et donc aux faibles débits (Morel, 2009 ; Lambert *et al.*, 2013). Dans sa thèse, Morel (2009) a toutefois rapporté une augmentation des concentrations en COD pendant l'été, alors même que les horizons riches en MO sont déconnectés du cours d'eau. Cette augmentation des concentrations estivales de COD a été attribuée à la production autochtone. En fin d'été, pour des débits extrêmement faibles, la contribution autochtone peut ainsi représenter jusqu'à 90% du flux de COD journalier.

2.3.2 Synthèse

L'intégration des modèles d'évolution des MOD dans les sols et de leur mobilisation décrits dans les sections précédentes permet à Marin-Spiotta *et al.* (2014) de proposer une interprétation au devenir des différentes MOD des sols au cours de leur transfert vers l'océan (Figure I-20). Ainsi, les

MOD peu décomposées, surtout constituées de composés végétaux, concentrées en surface et dans les horizons de sols mal drainés (les zones humides), représenteraient une source de nutriments et d'énergie importante pour les organismes aquatiques. Ces MOD possèdent donc un fort potentiel de dégradation une fois dans le réseau hydrographique (Kothawala *et al.*, 2014). A l'inverse, les MOD décomposées, constituées de composés issus de l'activité microbienne, concentrées en profondeur et dans les horizons de sols bien drainés, représenteraient une source médiocre de nutriments et d'énergie pour les organismes aquatiques. Ces MOD possèdent donc un faible potentiel de dégradation une fois dans le réseau hydrographique. Par ailleurs, le recyclage des MOD dans ce milieu est également sous le contrôle des teneurs en nutriments du milieu (azote et phosphore inorganiques) (Findlay, 2003).

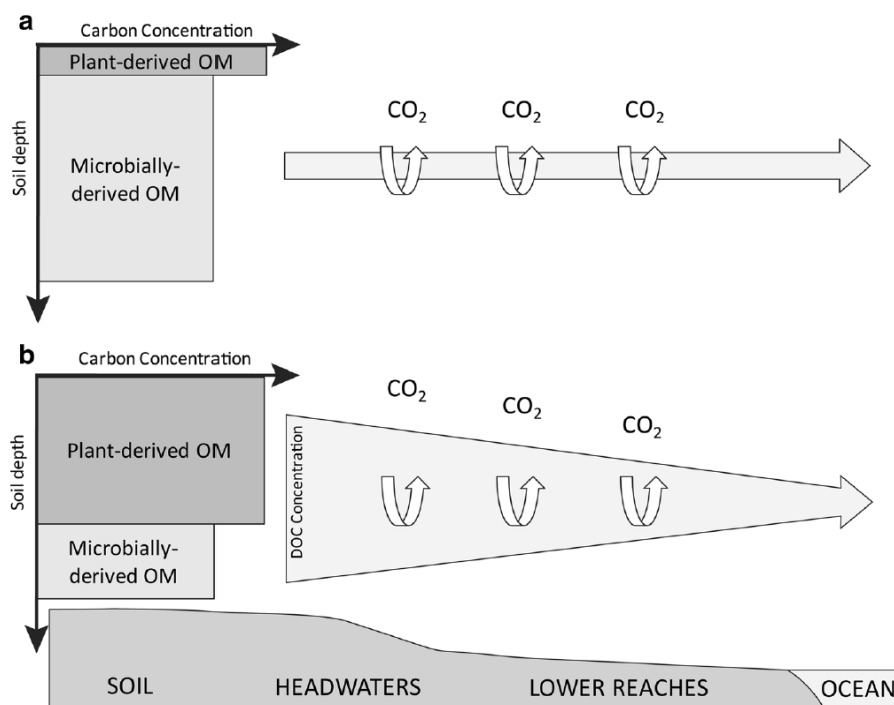


Figure I-20. La persistance des matières organiques (MO) d'origine terrestre dans les milieux aquatiques est influencé à la fois par la concentration des sources en MO et le degré de décomposition de ces MO.

(a) Un sol du domaine bien drainé, de versant, présente le long de son profil, une part plus importante de MO dérivée de l'activité microbienne. Les concentrations en COD des eaux provenant de ces sols de versant sont relativement stables au cours de leur transfert vers l'océan. **(b)** Un sol d'un domaine mal drainé (ou de zone humide), situé en bas de pente, a une plus forte proportion de MO d'origine végétale, peu dégradée, accumulée en profondeur. Les eaux de rivière provenant des zones humides sont plus concentrées en carbone organique dissous (COD) que les eaux de rivières provenant des sols de versant, mais leur teneur en COD diminue rapidement au cours de leur transport vers l'océan, car les MO dégradées sont faiblement énergétiques pour les écosystèmes aquatiques. D'après Marin-Spiotta *et al.* (2014).

Les processus de formation, de transfert et de dégradation des MOD décrits jusqu'à présent dépendent de facteurs climatiques (températures et précipitations) et environnementaux (milieux physico-chimiques) les rendant extrêmement variables dans le temps et dans l'espace. Comme le rappelaient Evans *et al.* (2002), les concentrations en COD des cours d'eau résultent de ces

processus. L'étude des dynamiques temporelles des concentrations renseigne donc sur les variations de mise en place de ces différents processus.

2.4 Dynamiques temporelles des teneurs en COD des cours d'eau

D'après les sections précédentes, des changements de contribution des sources de MOD provoquent des variations temporelles de la composition et de la concentration des MOD à l'exutoire du bassin versant. Ces changements de contribution peuvent être dus soit à des causes internes, propres aux sources contributives (production de MOD autochtone plus importante en période estivale par exemple), soit à des causes externes, sous contrôle des chemins d'écoulement de l'eau et donc de l'activation des sources (les crues par exemple). Ces variations interviennent donc à différentes échelles de temps et sont contrôlées par différents mécanismes, associés aux processus de formation et de transfert des MOD.

2.4.1 Tendances long-terme et variabilité interannuelle

Des changements de températures, d'hydrologie (augmentation des débits), d'acidité, de pratiques agricoles (occupation des sols ou épandages d'amendements organiques) ou des teneurs en dioxyde de carbone (CO₂) ou en azote sont proposés comme contrôleurs possibles des augmentations long-terme des concentrations de MOD reportées ces dernières décennies pour des bassins de l'hémisphère Nord (Freeman *et al.*, 2001 ; Freeman *et al.*, 2004 ; Evans *et al.*, 2005 ; Jarde *et al.*, 2007 ; Erlandsson *et al.*, 2008). Pourtant, cette évolution à la hausse n'est pas ubiquiste (Figure I-21).

Certains bassins voisins présentent des évolutions divergentes, tandis que d'autres ne présentent aucune tendance significative (Figure I-21a) (Monteith *et al.*, 2007 ; Worrall and Burt, 2007). Ces divergences remettent en question le rôle de facteurs globaux (températures, dépositions acides, teneurs atmosphériques) et incitent certains auteurs à privilégier des facteurs locaux (changements de gestion des terres) ou des caractéristiques propres à chaque bassin versant, facteurs de contrôle de sa réponse hydrologique (géologie, topographie) (Jarde *et al.*, 2007 ; Eimers *et al.*, 2008 ; Clark *et al.*, 2010).

La variabilité interannuelle des concentrations sont responsables des oscillations présentes au sein des évolutions long-terme (Figure I-21b) et semblent surtout sous contrôle climatique. Cette variabilité, moins étudiée que les tendances long-terme (< 20 références, contre > 120 dans le *Web of Knowledge*), permet pourtant d'appréhender le rôle des facteurs climatiques sur le contrôle des exportations de COD. Le rôle de la réponse hydrologique au climat est alors souvent mis en avant (Eimers *et al.*, 2008 ; Erlandsson *et al.*, 2008 ; Agren *et al.*, 2010 ; Mehring *et al.*, 2013). Outre cette variabilité interannuelle, des variabilités intra-annuelles sont également décrites selon différentes échelles temporelles.

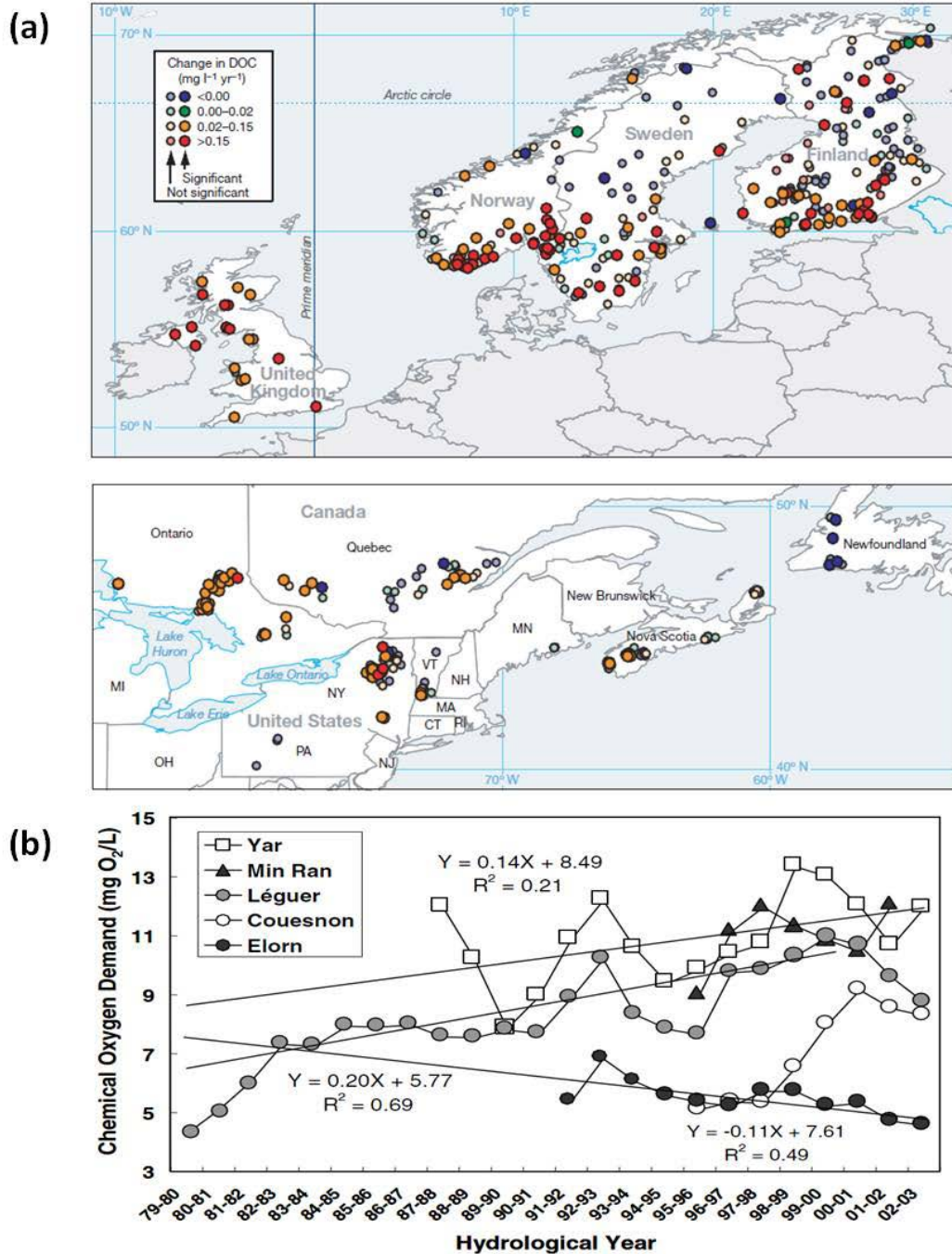


Figure I-21. Divergences d'évolutions des moyennes annuelles des concentrations en matières organiques (MO). **(a)** Les tendances évolutives des concentrations en carbone organique dissous (COD) sont reportées pour la période 1990-2004 en $\text{mg.l}^{-1}.\text{an}$ pour des bassins versants d'Europe du Nord (carte du haut) et d'Amérique du Nord (carte du bas). D'après Monteith et al. (2007). **(b)** Evolution des moyennes annuelles des concentrations en MO pour 5 cours d'eau bretons. Les concentrations moyennes annuelles en matières organiques sont estimées à partir de mesures journalières de la demande chimique en oxygène (chemical oxygen demand) d'eaux de rivière non filtrées. D'après Jarde et al. (2007).

2.4.2 Variabilités intra-annuelles

Sans subdivision particulière de l'année hydrologique, une décroissance annuelle des concentrations en COD est observée sur de nombreux cours d'eau. Dans les écosystèmes tempérés dominés par une hydrologie pluviale, une décroissance annuelle des concentrations est rapportée de

septembre-octobre à mai-juin (Butturini *et al.*, 2008 ; Aubert *et al.*, 2013a ; Mehring *et al.*, 2013) (Figure I-22a). Dans les écosystèmes dominés par une hydrologie nivale, une décroissance annuelle des concentrations similaire est observée, mais décalée dans le temps (Hornberger *et al.*, 1994 ; Agren *et al.*, 2008). La superposition de ces dynamiques avec un découpage saisonnier de l'année hydrologique a conduit à la formulation d'une première hypothèse. Ces variations seraient liées au dynamisme de l'équilibre entre processus de formation et de transfert. Les MOD s'accumuleraient du printemps à l'automne, du fait d'une augmentation de l'activité biologique (exsudats racinaires, croissance fongique) ou suite à cette activité (sénescence foliaire), synchrone d'une baisse des précipitations. Dans les bassins tempérés, de la fin de l'automne au début du printemps, les MOD diminueraient du fait de la baisse de l'activité biologique et de l'augmentation des précipitations (Wilson *et al.*, 2013).

Cependant, ces dynamiques saisonnières coïncident également avec des variations dans les chemins d'écoulement de l'eau. Dans les écosystèmes soumis à un enneigement saisonnier par exemple, les baisses de concentrations relevées entre la fin de l'automne et le début du printemps peuvent être dues à des écoulements sur sol enneigé ou à travers les horizons profonds, et donc déconnectés des horizons superficiels des sols, riches en MOD. De même, dans les bassins versants de climats tempérés, dont le fonctionnement est contrôlé par le développement d'une nappe superficielle, la période de haut niveau de nappe correspond également à la période allant de la fin de l'automne au début du printemps. Dans ces écosystèmes, cette remontée de nappe peut donc être responsable (i) d'une connexion au cours d'eau de sources concentrées en MOD plus nombreuses ; (ii) d'une augmentation de la dilution des sources contributrices ; ou (iii) d'une diminution plus rapide des stocks de MOD de ces sources (augmentation des flux d'eau traversant ces sources). Si le premier mécanisme provoquerait une augmentation des concentrations de COD en hiver, les deux autres seraient bien responsables de leur diminution au cours de cette saison.

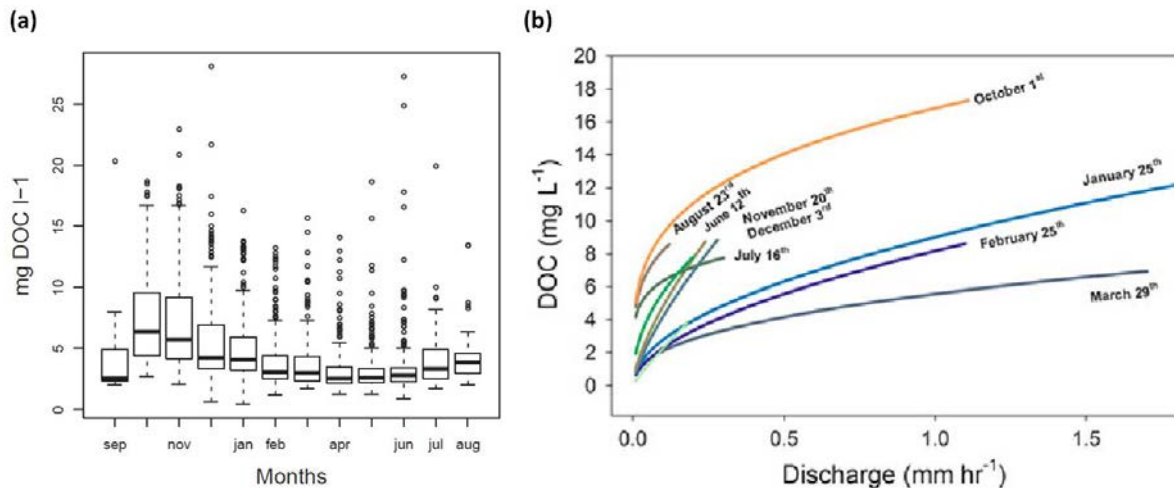


Figure I-22. Diminution annuelle des concentrations en carbone organique dissous (COD). COD ; dissolved organic carbon (DOC). **(a)** Bassin de Kervidy-Naizin : 10 années de concentrations journalières (cruie et hors cruie) sont agrégées mensuellement en boîte à moustache. Chaque boîte présente la médiane (trait épais) et les quartiles Q1 (limite inférieure) et Q3 (limite supérieure). Les moustaches de chaque boîte relient les points extrêmes compris entre Q1 moins 1,5 fois l'écart interquartile (Q3 - Q1) et Q3 plus cet écart. D'après Aubert et al. (2013a). **(b)** Bassin forestier de Nouvelle-Angleterre : Evolution annuelle de la relation concentrations de COD-débits modélisée en cruie à partir de données haute-fréquence de fluorescence. D'après Wilson et al. (2013).

Une variabilité intra-annuelle associée aux événements pluvieux se superpose à la variabilité saisonnière. Cette réponse hydrologique du bassin aux précipitations contrôle les processus de transfert en modifiant les chemins d'écoulement de l'eau et donc les sources contribuant aux exportations de MOD par le ruisseau (McGlynn and McDonnell, 2003 ; Inamdar and Mitchell, 2006). A partir de la méthode EMMA évoquée dans la section 2.2 de ce chapitre, différents travaux ont montré que la contribution des compartiments hydrologiques aux écoulements de cruie variait au cours de l'évènement (Durand and Torres, 1996 ; Morel *et al.*, 2009) et d'un évènement à l'autre. Morel *et al.* (2009) ont ainsi estimé sur 8 cruies de l'année hydrologique 2005-2006, que (i) les sols des zones ripariennes de bas de versant ont une contribution maximale pendant ou juste après le pic de cruie, et une contribution qui reste forte lors de la phase de récession, (ii) les nappes superficielle et profonde, synchrones, ont une contribution maximale avant la cruie qui décroît en phase de montée de l'hydrographe, (iii) l'eau de pluie a une contribution qui augmente pendant la phase de montée de l'hydrographe jusqu'à atteindre son maximum au pic ou juste avant le pic de cruie. Par ailleurs, Durand and Torres (1996) ont montré que les sols du versant cultivé pouvaient avoir une contribution maximale retardée (5-7 h) par rapport au pic de cruie. Les auteurs révèlent que la contribution du compartiment nappe superficielle aux flux d'eau était plus importante lors des évènements de faible amplitude. A ces modifications de connexion des sources au ruisseau intervenant pendant la cruie s'ajoutent les variabilités enregistrées d'une cruie à l'autre. Cette réponse hydrologique dépend en partie des conditions (sèches ou humides) précédant l'évènement de cruie (Inamdar *et al.*, 2008 ; Turgeon and Courchesne, 2008 ; Morel *et al.*, 2009), et donc de la saison dans laquelle elle s'inscrit. Les relations concentrations-débits évoluent donc au cours de

l'année, rappelant ainsi la diminution intra-annuelle des concentrations déjà mentionnée (Figure I-22b) (Wilson *et al.*, 2013).

Deux compartiments hydrologiques contribuent principalement aux exportations de COD pendant les crues (Morel *et al.*, 2009). Les observations (i) d'un transfert par la nappe superficielle de COD provenant des sols de versant vers les sols de bas de versant et (ii) de la diminution progressive de la contribution de ce COD à la composition du COD des sols de bas de versant et aux exportations de COD en crue (Figure I-23) conduisent à l'hypothèse que des sources de COD peuvent s'épuiser au cours de l'année hydrologique (Lambert *et al.*, 2013, 2014). Ce sont ces sources au caractère limité qui, combinées à des sources au caractère illimité, seraient responsables des dynamiques intra-annuelles des concentrations.

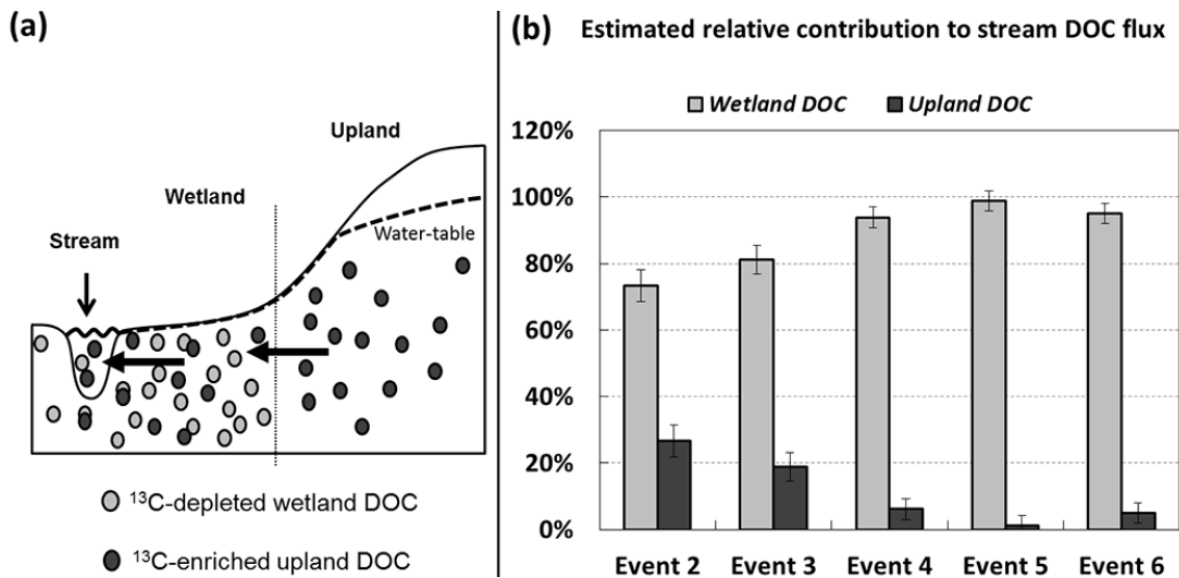


Figure I-23. Diminution annuelle de la contribution des sols de versant aux exportations en crue de COD.

(a) Schéma illustrant la discrimination des contributions des sols de zone humide et des sols de versant aux flux de carbone organique dissous (COD ; dissolved organic carbon, DOC) permise par les isotopes stables du carbone ($\delta^{13}\text{C}$). **(b)** Estimation de l'évolution de ces contributions à l'exportation de COD pendant des crues de l'année hydrologique 2010-2011. D'après Lambert *et al.* (2014).

A ces variabilités intra-annuelles se superpose enfin une variabilité journalière, associée aux variations jour-nuit des rayonnements et des températures, susceptible d'impacter les processus de transformation des MOD (production et dégradation) dans le réseau hydrographique. Cette variabilité journalière est toutefois peu étudiée (Ziegler and Fogel, 2003).

Impact des pratiques agricoles sur les dynamiques temporelles

Les pratiques agricoles en impactant les processus de formation et de transfert des MOD, comme on a pu le voir précédemment affectent naturellement les dynamiques temporelles des teneurs en COD des cours d'eau. Les évènements de crues suivant l'épandage d'effluents d'élevage sur les sols cultivés provoquent de fortes augmentations de concentrations en MOD dont l'origine agricole est démontrée (Naden *et al.*, 2010 ; Jaffrezic *et al.*, 2011 ; Singh *et al.*, 2014a).

Cas du bassin versant de Kervidy-Naizin

Les précédents travaux menés sur le site de Kervidy-Naizin ont identifié 2 sources majeures de carbone dissous. Morel *et al.* (2009) ont donc identifié les horizons organo-minéraux des zones humides ripariennes comme principales sources (entre 60 et 80%) du COD exporté au cours des évènements de crue. Les contributions respectives de la nappe profonde et du cours d'eau sont alors considérées comme négligeables. Lorsqu'un continuum hydrologique versant – zone riparienne – rivière est en place, Lambert *et al.* (2013) ont mis en évidence une contribution auxiliaire des horizons organo-minéraux des sols de versants à l'exportation du COD mesurée à l'exutoire. Le traçage isotopique ($\delta^{13}\text{C}$) a permis de montrer que cette contribution secondaire diminuait de 40 à moins de 10% des flux de COD exportés au cours des épisodes de crue ayant lieu entre le début et la fin du cycle hydrologique.

2.4.3 Synthèse

Les dynamiques temporelles rapportées dans cette section illustrent que les transferts de MOD au cours d'eau résultent des modifications d'équilibre entre processus de formation et de transfert qui affectent chacune des sources de MOD présentes dans le bassin versant.

Dans le cas où l'exutoire d'un bassin versant ne serait alimenté que par une seule source terrestre de MOD (un horizon de sol), la dynamique temporelle enregistrée à l'exutoire serait alors identique à celle de la source (lignes 1 et 3, et flèches en pointillées de la Figure I-24). Ainsi, si le processus de formation de MOD dans cette source est égal au processus d'exportation de MOD depuis cette source, sa concentration et celle de la rivière qu'elle alimente sont stables. On parle également de réservoir (ou source) illimité ou de transport limité. En revanche, si les MOD se forment plus rapidement qu'elles ne sont exportées (par exemple suite à une augmentation de la température), il y a accumulation de MOD dans la source et l'eau la traversant peut se charger davantage en MOD. La concentration dans la rivière augmente. Enfin, si les MOD sont exportées plus rapidement qu'elles ne sont formées (par exemple suite à une augmentation du flux d'eau traversant

la source), le stock de MOD de la source diminue et l'eau la traversant est de moins en moins chargée en MOD. La concentration dans la rivière diminue. On parle alors de réservoir limité ou de production limitée.

Des processus hydrologiques (lignes 2 et 3 de la Figure I-24) peuvent également être responsables des dynamiques de MOD de la rivière décrites dans le paragraphe précédent. Lorsque les processus de formation et d'exportation de MOD sont à l'équilibre pour chaque source de MOD, les dynamiques de concentration dans la rivière résultent de variations dans la connexion à l'exutoire de sources de différents niveaux de concentrations. Par exemple, à partir d'un même état initial, la connexion à la rivière d'une source fortement concentrée en MOD ou la déconnexion de la rivière d'une source peu concentrée en MOD (dilution moindre) provoquent une augmentation des concentrations dans la rivière (colonne centrale de la Figure I-24). Inversement, la déconnexion de la rivière d'une source fortement concentrée en MOD ou la connexion à la rivière d'une source peu concentrée en MOD (dilution plus importante) provoquent une diminution des concentrations dans la rivière (colonne de droite de la Figure I-24).

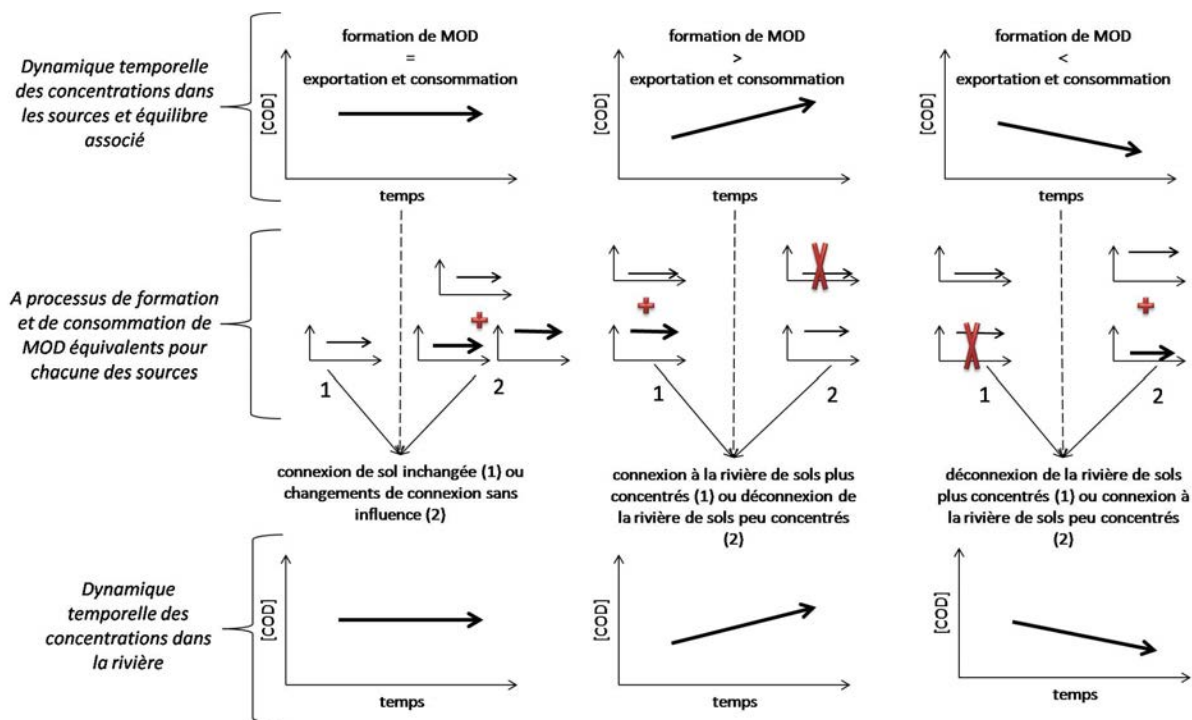


Figure I-24. Dynamiques temporelles des concentrations en carbone organique dissous ([COD]) dans les sources et dans la rivière, et contrôles de ces dynamiques.

Des changements de processus et/ou d'équilibre entre ces processus au sein des sources (figures de la 1^{ère} ligne) peuvent expliquer les dynamiques observées dans la rivière (figures de la 3^{ème} ligne). Les flèches en pointillés reliant directement la source à la rivière, représentent le cas théorique d'une connexion à la rivière d'une source unique, telle que décrite dans le texte. Les figures centrales présentent les mécanismes hydrologiques de connexion-déconnexion de sources de différents niveaux de concentrations menant à un type de dynamique dans la rivière.

On a vu que le bassin versant pouvait se concevoir comme un assemblage de sources de MOD aux propriétés contrastées (les horizons de sols, leurs propriétés et leur occupation). Cette

vision se retrouve alors compliquée par l'organisation spatiale des sources des MOD (la topographie) et leur différence de connexion au ruisseau (l'hydrologie causant le mélange de ces différentes sources). La dynamique des concentrations de la rivière résulte alors de la « combinaison hydrologique » de sources de différents niveaux de concentrations et à différents états d'équilibre (Figure I-24). La dynamique temporelle des écoulements de l'eau dans les sols et des équilibres dans les sources, sous contrôles climatiques complique encore ce système. Il en résulte que pour bien appréhender ce système, il est nécessaire d'acquérir des données diversifiées sur les différents compartiments et les dynamiques quantitatives et qualitatives de leurs MOD.

2.5 Caractérisation des MOD

2.5.1 Objectif et méthodes

A l'échelle du bassin versant, la diversité des MOS (et des occupations du sol) et des processus de formation des MOD dans le sol contrôle la variabilité spatiale de la composition de ces MOD (Sanderman *et al.*, 2008 ; Lambert *et al.*, 2011 ; Marin-Spiotta *et al.*, 2014). Les MOD des sols sont donc typiques de l'horizon de sol dans lequel elles se sont formées. Ce constat permet d'identifier par caractérisation conjointe des MOD des solutions de sols et des eaux de rivière, les sols contribuant à leur exportation, et les chemins d'écoulement de l'eau. La caractérisation des MOD est réalisée soit sur la globalité des molécules ; c'est le cas des méthodes d'extraction-fractionnement et des analyses élémentaires, soit sur certaines fractions de molécules ; c'est le cas notamment des analyses moléculaires et fonctionnelles. Les méthodes de fractionnement séparent les MOD selon leur propriété de taille, de charge électronique ou d'hydrophobie. Les analyses moléculaires identifient certains composés ou groupes de composés au sein des MOD (sucres, protéines, sucres aminés, acides gras), tandis que les analyses fonctionnelles identifient certains groupements fonctionnels au sein des MOD (cycles aromatiques ou liaisons alcènes conjugués, groupe hydroxyle) (Tableau I-1).

Le suivi de la variation temporelle de ces caractéristiques dans les sources et dans la rivière rend compte des changements dans la connexion des sources à la rivière et des changements de contribution de ces sources aux exportations de MOD à la rivière. A partir d'un enrichissement en ^{13}C des MOD observé le long du profil de sol des zones humides ripariennes, Lambert *et al.* (2011) ont ainsi montré les changements de contribution des horizons de ces sols aux écoulements de crue. De façon similaire, à partir de l'existence d'un gradient latéral des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ entre versants cultivés et zones de bas de pente non cultivées, Lambert *et al.* (2013) ont montré que les MOD des sols de versant transitaient dans les horizons de sol situés en aval avant de rejoindre le cours d'eau et d'être transportées jusqu'à l'exutoire. Si tous les outils de caractérisation des MOD permettent ce traçage, l'analyse isotopique présente l'avantage d'être réalisée sur l'ensemble du carbone composant les MOD. Cela permet d'estimer par bilan de masse la contribution des sources de MOD identifiées.

Lambert *et al.* (2014) ont ainsi montré que les MOD mobilisées depuis les sols des versants cultivés contribuaient de moins en moins aux exportations de MOD au cours des crues d'une année hydrologique (cf. section 2.4). Les méthodes qui ne portent sur l'analyse que d'une portion des MOD ne permettent pas une telle estimation. En revanche, l'analyse isotopique, contrairement aux autres outils analytiques, ne fournit aucune information relative à la composition fonctionnelle des MOD. En effet, elle ne permet pas d'identifier de groupe fonctionnel particulier au sein des molécules de MOD. Les méthodes de caractérisation moléculaire apportent ces précisions, mais ne permettent pas de déduire leur réactivité dans le milieu traversé. Weishaar *et al.* (2003) ont ainsi montré que des MOD avec des valeurs similaires d'absorbance UV-Vis spécifique à 254 nm (specific UV-Vis absorbance : $SUVA_{254}$), avaient des réactivités chimiques au traitement au chlore et TMAH (tetramethylammonium hydroxide) très variables. Les auteurs expliquent ces différences par le fait que le $SUVA_{254}$ ne reflète que l'aromaticité des molécules organiques, alors que de nombreuses autres caractéristiques chimiques (groupements alcool, acides, ...) contrôlent la réactivité des molécules organiques.

Parmi les différentes techniques, les méthodes isotopiques, moléculaires et spectroscopiques UV-Vis et de fluorescence sont les méthodes les plus utilisées (Hernes *et al.*, 2008 ; Fellman *et al.*, 2009a ; Sanderman *et al.*, 2009 ; Inamdar *et al.*, 2011 ; Lambert *et al.*, 2011 ; Jeanneau *et al.*, 2014). Le couplage et la comparaison des résultats fournis par ces différentes techniques analytiques améliorent leur interprétation et permettent de caractériser au mieux les MOD. Cependant, ces techniques ont un coût et des contraintes de mises en œuvre (concentrations en MOD, temps de préparation, temps d'analyse) qui les rendent difficile à déployer sur un même échantillon. Parce que la fluorescence a déjà fait ses preuves comme outil de traçage dans d'autres écosystèmes (Jaffe *et al.*, 2014) et dans un but d'optimisation, la spectroscopie de fluorescence sera privilégiée dans cette étude. Cette technique requiert peu de préparation (filtration et dilution éventuelle), un faible volume d'échantillon (1 ml, sans contrainte de concentration), un faible coût (<5€ / échantillon) et un faible temps d'analyse (de 2 à 30 min / échantillon). De plus, le couplage des matrices d'excitation-émission (excitation-emission matrices, EEM) de fluorescences ainsi obtenues avec la modélisation PARAFAC (parallel factor analysis, analyse factorielle parallèle) améliore leur exploitation. La combinaison EEM-PARAFAC permet l'identification de composantes de fluorescence (ou fluorophores), qui par normalisation, sont comparables à celles obtenues dans d'autres travaux. Les tests empiriques de réactivité (physique, chimique ou biologique) des différents fluorophores des MOD ainsi rendus comparables aident à l'interprétation des données.

Tableau I-1. Présentation de différentes méthodes analytiques de caractérisation des matières organiques dissoutes. Synthétisé d'après Pernet-Coudrier (2008)

Analyses	Éléments mesurés	Propriétés mesurées	Artéfacts	Inconvénients
extractions et fractionnements				
ultrafiltration		taille	agglomération de molécules	besoin de quantités importantes (échantillons concentrés ou volume important)
chromatographie par exclusion de taille (SEC : size exclusion chromatography)		taille	fractions inutilisables pour d'autres analyses ne permet pas la séparation d'échantillons en quantités importantes	
électrophorèse		charge électronique	fractions inutilisables pour d'autres analyses	besoin de quantités importantes (échantillons concentrés ou volume important)
passage des MOD sur des résines (XAD, DEAE et PVP)		hydrophobicité	acidification de l'échantillon élution incomplète réarrangement des MOD	besoin de quantités importantes (échantillons concentrés ou volume important)
analyses élémentaires				
C, H, O, N, S et résidus	composition relative en C, H, O, N, S et résidus	rappports (N+O)/C ou H/O renseignent sur la polarité de la molécule rappports O/C et H/C renseignent sur la saturation des chaînes de carbone	proportion de résidus doit être < 5% dépend de la nature de l'échantillon dépend de la procédure d'extraction	
¹³ C	rapport ¹³ C/ ¹² C (δ ¹³ C)	origine des MOD et processus biogéochimiques dont elles résultent		besoin de quantités importantes (échantillons concentrés ou volume important)
¹⁵ N	rapport ¹⁵ N/ ¹⁴ N (δ ¹⁵ N)	origine des MOD et processus biogéochimiques dont elles résultent		besoin de quantités importantes (échantillons concentrés ou volume important)
analyses moléculaires				
dosages colorimétriques, hydrolyses, chromatographie liquide à haute performance	composés ou groupes de composés des MOD (acides gras, sucres, sucres aminés, composés de la lignine, ...)			besoin de quantités importantes (échantillons concentrés ou volume important) ne permet pas de caractériser les MOD dans leur totalité
chromatographie en phase liquide couplée à un spectromètre de masse (CPL-SM, CPL-SM-SM)	composés ou groupes de composés des MOD (acides gras, sucres, sucres aminés, composés de la lignine, ...)			besoin de quantités importantes (échantillons concentrés ou volume important) ne permet pas de caractériser les MOD dans leur totalité
pyrolyse directe ou thermochemolyse couplée à la chromatographie en phase gazeuse et à la spectrométrie de masse (pyrolyse-CG-SM, pyrolyse-méthylation-CG-SM)	composés ou groupes de composés des MOD (acides gras, sucres, sucres aminés, composés de la lignine, ...)		déshydratations, réarrangements ou formations de liaisons	méthode semi-quantitative besoin de fortes concentrations de MOD
analyses fonctionnelles				
spectroscopie UV-visible		estimation de l'aromaticité (absorbance à 254 nm ou à 280 nm)	absorbance des nitrates jusqu'à 230 nm	qu'une portion des MOD absorbe
spectroscopie infrarouge		nature des liaisons	altérations possibles	technique uniquement qualitative
spectroscopie de fluorescence		estimation des origines (terrestre, marine, anthropique) et de la composition (aromatique ou protéique)		qu'une portion des MOD fluoresce interprétation des spectres difficile
spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)		nature des liaisons		temps d'analyses long
tiration acido-basique		densité en sites carboxylique et phénolique		

2.5.2 La spectroscopie de fluorescence par EEM-PARAFAC

La spectroscopie de fluorescence, lorsqu'elle est réalisée en 3 dimensions génère des matrices d'excitation-émission, qui sont des spectres de lumière émise pour différentes longueurs d'onde d'excitation (Figure I-25). L'énergie émise sous forme de fluorescence (photon) provient du retour d'une molécule à son état électronique fondamental, après qu'elle ait été excitée par absorption d'un photon (et perte d'énergie par déplacement de Stokes). En solution, l'énergie émise est toujours moindre que celle absorbée, ce qui se traduit donc par une plus grande longueur d'onde. Cette succession de changement d'état électronique et les réactions associées sont représentées dans le diagramme de Jablonski (Figure I-26). Les substances chimiques capables de fluorescence sont appelées des fluorophores (ou fluorochrome). L'intensité de fluorescence d'un fluorophore dépend de sa concentration, de sa capacité d'absorption et de son rendement quantique (nombre de photons émis / nombre de photons absorbés) (Lakowicz, 2006). Comme l'absorbance en spectrophotométrie, cette intensité de fluorescence brute est sans unité et résulte du rapport entre la lumière émise par l'échantillon et une intensité quasi-nulle, « bruit de fond » spécifique à l'appareil de mesure et au moment de la mesure (qui dépend par exemple de l'ancienneté de la lampe). Pour rendre comparables des analyses réalisées des jours différents sur un même appareil, les intensités de fluorescence mesurées sont standardisées par comparaison à une valeur standard, analysée chaque jour de mesure. La valeur standard utilisée est soit la diffusion Raman mesurée sur un échantillon d'eau ultra-pure, soit le maximum d'intensité de fluorescence de la quinine sulfate dihydrate (Q.S.). Les intensités de fluorescence ainsi normalisées sont alors en unité Raman (RU) ou en unité équivalente à la quinine sulfate (QSE).

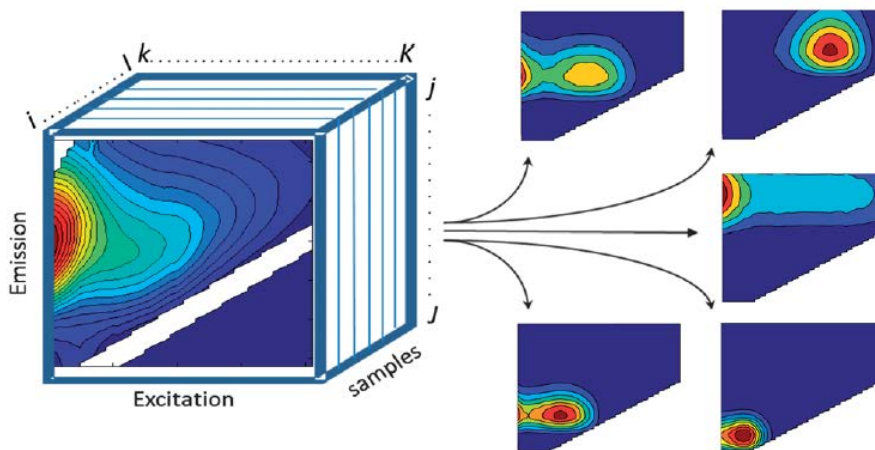


Figure I-25. Composantes de fluorescence obtenues par modélisation PARAFAC à partir d'un jeu de matrices d'excitation-émission.

Une matrice est générée par échantillon. La méthode PARAFAC permet la décomposition de ce jeu de données en 5 fluorophores. D'après Murphy et al. (2013).

A partir de plusieurs matrices de fluorescence (des échantillons), la méthode PARAFAC (parallel factor analysis, analyse factorielle parallèle) permet de décomposer le jeu de données en un

nombre plus ou moins important de composantes indépendantes (Figure I-25). Ces « fluorophores statistiques », aux spectres de fluorescences réalistes, facilitent alors la description et l'interprétation des jeux de données initiaux (Murphy *et al.*, 2013).

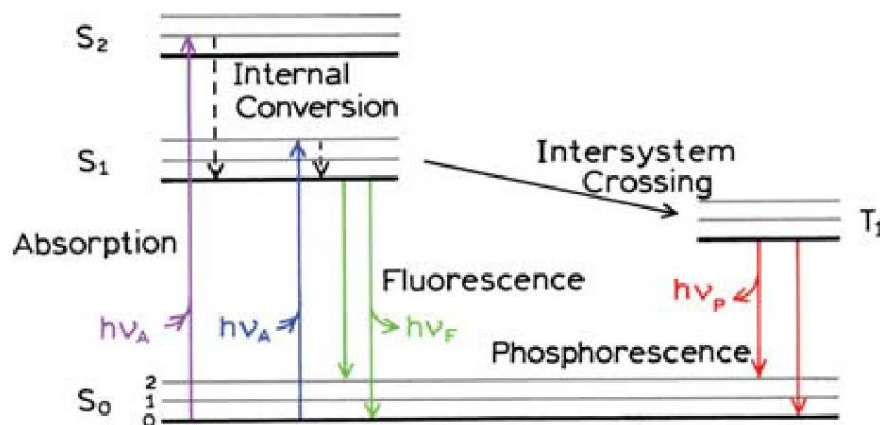


Figure I-26. Un diagramme de Jablonski.

L'absorption d'un photon lumineux modifie l'état électronique fondamental de la molécule (augmentation d'énergie plus ou moins importante). Après une dissipation interne de l'énergie, par modification de l'état électronique excité de la molécule (déplacement de Stokes ; « internal conversion » sur le diagramme), la molécule revient à un état électronique fondamental (ou très proche de l'état électronique fondamental) par perte d'énergie sous forme de fluorescence. La phosphorescence est un autre processus de retour de la molécule à son état fondamental qui n'est pas abordé ici. D'après Lakowicz (2006).

Cette décomposition se fait en résolvant l'équation (1), notamment à l'aide d'outils développés pour le logiciel MATLAB par des équipes de recherche danoises (Bro, 1997 ; Andersen and Bro, 2003 ; Stedmon *et al.*, 2003 ; Bahram *et al.*, 2006 ; Stedmon and Bro, 2008 ; Murphy *et al.*, 2013 ; <https://www.youtube.com/user/QualityAndTechnology/videos>).

$$(1) \quad x_{ijk} = \sum_{f=1}^F a_{if} b_{jf} c_{kf} + e_{ijk}$$

Mathématiquement le modèle cherche à retrouver l'intensité de fluorescence x en chaque point de la matrice d'excitation-émission de chacun des échantillons. Ainsi $i = 1, \dots, I ; j = 1, \dots, J ; k = 1, \dots, K$. i, j et k font respectivement référence à l'échantillon, aux émissions et aux excitations, tandis que e se réfère aux résidus, relatifs à la variabilité non prise en compte par le modèle. Chaque f correspond à une composante PARAFAC (fluorophore statistique) qui permet la description d'une partie de la matrice de chaque échantillon, et dont la contribution varie d'un échantillon à l'autre (scores, I valeurs pour a). Chaque composante est également définie par un spectre d'émission (J valeurs pour b) et un spectre d'excitation (K valeurs pour c). Le paramètre a_{if} est proportionnel à la contribution du fluorophore f à la matrice de l'échantillon i . L'objectif de la modélisation est de trouver le nombre optimal de fluorophores réalistes, permettant d'expliquer le jeu de données initial. Pour aboutir à une solution réaliste, il convient donc de modéliser le jeu de donnée pour

différents nombres de composantes (3 à 7 par exemple) et d'expertiser les fluorophores trouvés d'après leurs spectres.

La résolution de l'équation (1) est réalisée numériquement, par minimisation des résidus. L'algorithme ALS (Alternating Least Squares) sur lequel repose la méthode PARAFAC a la particularité d'améliorer (ou au moins de ne pas empirer) le modèle à chaque itération (Bro, 1997). La plupart du temps, le modèle converge finalement vers le minimum global, pour lequel la valeur des résidus est minimale. Les propriétés de cet algorithme imposent de fixer un critère de convergence ($1e10^{-6}$ par exemple), différence entre deux itérations en dessous de laquelle le processus d'optimisation s'arrête. La fiabilité de ce processus repose sur sa capacité à converger plusieurs fois (10 par exemple) vers la même solution. Des contraintes peuvent être ajoutées au modèle afin que la solution soit réaliste, et donc interprétable. Par exemple, des intensités de fluorescence ne pouvant être négatives, une contrainte de non-négativité est imposée. La solution modélisée est finalement validée en scindant l'échantillon global (la totalité du jeu de données) en sous-échantillons aléatoires sur lesquels le processus de modélisation est réalisé de nouveau. Les spectres des fluorophores modélisés et validés sont ensuite comparés (Figure I-27). En outre, la décomposition PARAFAC des matrices de fluorescence repose sur 3 hypothèses :

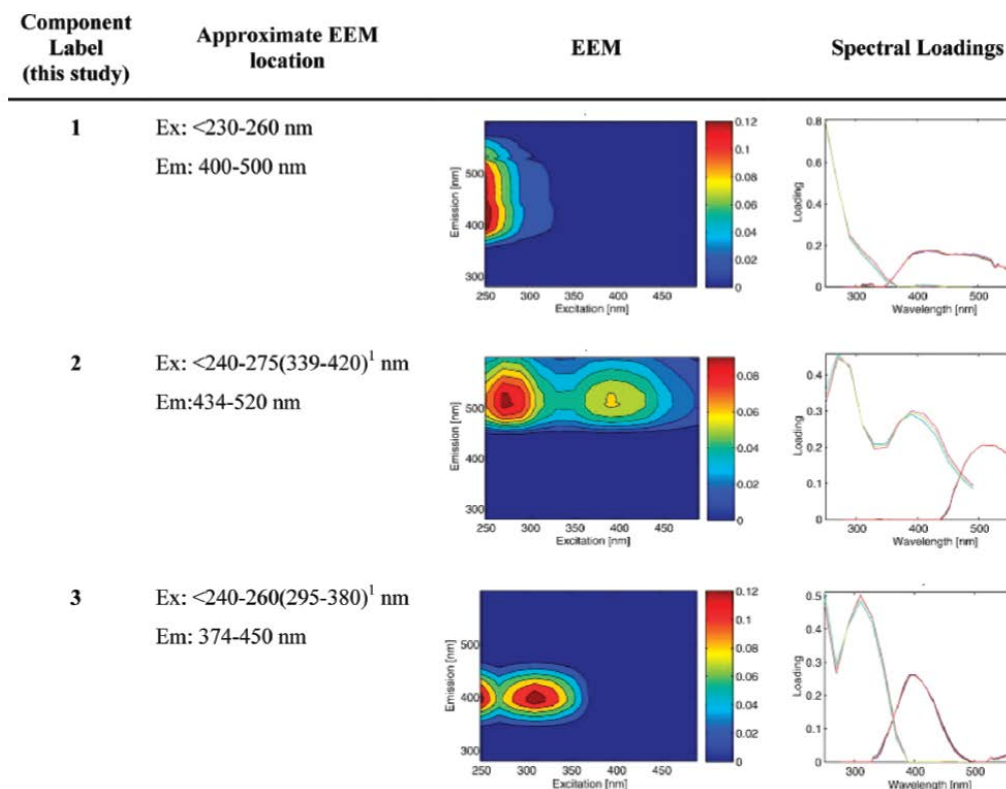
- Deux fluorophores ne peuvent pas avoir des spectres parfaitement identiques (variabilité).
- Le spectre d'émission d'un fluorophore est identique, quelle que soit la longueur d'onde d'excitation. De même, le spectre d'excitation d'un fluorophore est identique, quelle que soit la longueur d'onde d'émission. La fluorescence est environ proportionnelle à la concentration (trilinearité).
- Le signal total résulte de la superposition d'un nombre défini de fluorophores (additivité).

Cette méthode permet notamment de distinguer au sein du pool de MOD fluorescentes (MODF) des composantes de fluorescence aux spectres d'émission et d'excitation similaires à certains types de molécules organiques. Deux catégories majeures de fluorophores sont ainsi identifiées :

- les fluorophores présentant une signature similaire à celle des substances humiques, obtenus à partir des MOS par extraction en milieu basique. On parle souvent de composante *humic-like*.
- les fluorophores présentant une signature similaire aux acides aminés tryptophane et/ou tyrosine qui peuvent composer les protéines. On parle souvent de composante *protein-like*.

Ces catégories peuvent être subdivisées en fonction de la position du pic de fluorescence. Ainsi peut se faire la distinction entre les fluorophores similaires à la signature de l'acide aminé tryptophane (*tryptophan-like*) de ceux similaires à la signature de l'acide aminé tyrosine (*tyrosine-*

like). Cette décomposition, quand elle est standardisée, permet la comparaison des études entre elles (Cory *et al.*, 2010 ; Murphy *et al.*, 2010). Depuis peu, le spectre d'un fluorophore obtenu par décomposition PARAFAC dans un écosystème donné peut être comparé au spectre d'un fluorophore obtenu dans un autre environnement (Murphy *et al.*, 2014 ; Parr *et al.*, 2014). Les bases de données *OpenFluor* (Murphy *et al.*, 2014) et *comPARAFAC* (Parr *et al.*, 2014) permettent d'améliorer par empirisme notre compréhension de la présence et de la réactivité des composantes de fluorescence dans l'environnement.



¹Excitation wavelengths given in parentheses represent secondary peaks.

Figure I-27. Exemple de fluorophores régulièrement obtenus à partir de la décomposition PARAFAC des EEMs issues de MOD échantillonnées dans des écosystèmes contrastés.

La localisation des pics de fluorescence, les matrices EEM et les spectres d'excitation et d'émission de chaque fluorophore sont présentés dans les colonnes 2, 3, et 4 respectivement. En colonne 4, les courbes de différentes couleurs présentent les spectres des fluorophores obtenus sur le jeu de données complet et sur les sous-échantillons de validation. D'après Ishii and Boyer (2012).

2.5.3 Traçage des MOD par spectroscopie de fluorescence et combinaison EEM-PARAFAC

La combinaison EEM-PARAFAC est surtout utilisée dans les milieux aquatiques pour suivre l'évolution des principales sources de carbone (MOD d'origine allochtone ou autochtone) dans les milieux aquatiques, au cours de leur transfert jusqu'à l'océan. Les MOD d'origine allochtone présentes dans les milieux aquatiques sont essentiellement émises depuis les écotones que sont les bassins de tête de réseau hydrographique et les zones humides situées le long du réseau (marécages, mangroves, ...). L'application de cette méthode au bassin versant de tête de réseau hydrographique,

bien que cruciale pour relier les dynamiques des MOD dans ces écosystèmes sources à leur devenir une fois émises dans les milieux aquatiques, reste encore marginale. Pour être utilisé dans ces bassins comme traceur des MODF, le couplage de la méthode PARAFAC aux EEMs de fluorescence doit être capable de (i) distinguer les sources de MODF les unes des autres ; et de (ii) détecter des changements de composition dans les MODF exportées à l'exutoire. Quelques exemples d'application de cette approche et répondant à ces objectifs sont ici présentés, avant de décrire quelques travaux étudiant le devenir des MOD dans les sols.

Différentes sources de MODF dans un bassin versant forestier ont été caractérisées par méthode EEM-PARAFAC (Inamdar *et al.*, 2011 ; Inamdar *et al.*, 2012 ; Singh *et al.*, 2014b). Inamdar *et al.* (2011, 2012) montrent que la proportion de composantes de fluorescence *protein-like* au sein du pool de MODF augmente des solutions prélevées à la surface du sol à celles prélevées en profondeur (solution de sol < nappe superficielle < nappe profonde). A l'inverse, la proportion de composantes de fluorescence *humic-like* au sein du pool de MODF diminue avec la profondeur. Ces résultats rappellent et confortent le modèle conceptuel proposé par Kaiser and Kalbitz (2012) et présenté en fin de section 2.1. Le traçage de l'eau par méthode EMMA permet aux auteurs d'identifier la contribution des différents écoulements (pluie, surface, subsurface et profond) aux flux d'eau enregistrés à l'exutoire pendant les crues. L'observation simultanée, dans les sols et dans la rivière, des propriétés des MODF confirment la contribution importante des écoulements de surface aux exportations en crue et la contribution importante des écoulements profonds aux exportations hors crue. Les MODF exportées en crue sont donc aromatiques, *humic-like*, tandis que les MODF exportées pendant les périodes d'inter-crue sont faiblement aromatiques, *protein-like*.

Outre cette variabilité spatiale, Singh *et al.* (2014b) révèlent pour ce même bassin versant, une variabilité saisonnière de la qualité des MODF des sources superficielles (pluvio-lessivats, solution de la litière, solutions de sol). En revanche, aucune variabilité saisonnière n'est détectée pour la qualité des MODF de la nappe. Les auteurs associent ce « tamponnage » de la qualité des MODF des eaux profondes à leur adsorption aux matrices minérales des sols au cours de leur transfert vertical ou à leur dégradation par l'activité microbienne. La variabilité temporelle observée pour la qualité des MODF exportées en crue est quant à elle expliquée par la modification des sources contributrices aux exportations au cours des saisons. Les feuilles mortes lessivées en début d'automne conduisent à de fortes concentrations de MOD, relativement enrichies en composantes de fluorescence *protein-like*, qui sont rapidement épuisées. De l'hiver à l'été suivant, les écoulements, d'abord profonds sont peu à peu superficiels, de plus en plus concentrés en MOD qui s'enrichissent en composantes de fluorescence *humic-like* (Figure I-28).

La spectroscopie de fluorescence a également été utilisée comme outil de détection et de traçage des pollutions d'origine agricole. L'analyse en spectroscopie de fluorescence de plusieurs

amendements organiques (jus d'ensilage, lisier bovin et porcin, et fumier ovin) a montré que tous ces résidus présentaient un important signal de fluorescence de type tryptophane (Baker, 2002). L'exploitation de cette propriété a mis en évidence dans différents contextes le transfert au cours d'eau d'effluents d'élevage fraîchement épandus (Naden *et al.*, 2010 ; Singh *et al.*, 2014a). En contexte viticole, le couplage EEM-PARAFAC est également à même de mettre en évidence la formation de complexes entre MOD, éléments trace métallique (le cuivre ici) et/ou une substance active de produit phytosanitaire (le glyphosate ici) (Daouk *et al.*, 2015).

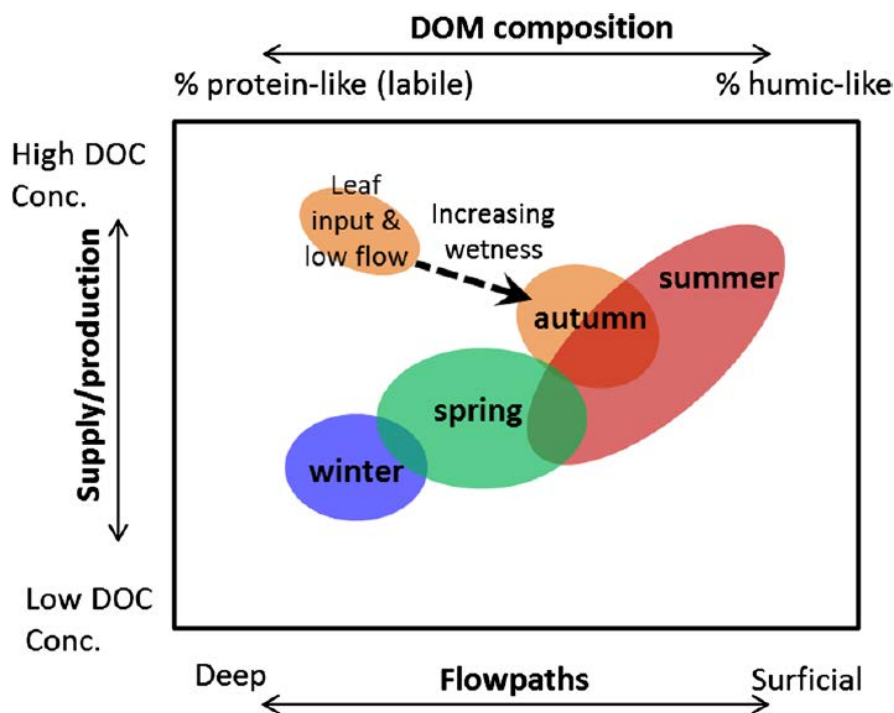


Figure I-28. Modèle conceptuel illustrant les variations saisonnières des matières organiques dissoutes (MOD) dans les écoulements de crue en fonction des sources activées par différents écoulement de l'eau. MOD ; dissolved organic matter (DOM). D'après Singh *et al.* (2014b).

Si l'étude du devenir des MOD dans les écosystèmes aquatiques est couramment réalisée par spectroscopie de fluorescence (Stedmon and Markager, 2005 ; Fellman *et al.*, 2009b ; Williams *et al.*, 2010 ; Massicotte and Frenette, 2011 ; Cory and Kaplan, 2012 ; Kothawala *et al.*, 2012 ; Lutz *et al.*, 2012), c'est beaucoup plus rare dans les sols (Hunt and Ohno, 2007 ; Nishimura *et al.*, 2012). Hunt and Ohno (2007) ont caractérisé par cette méthode des MOD issues de différentes biomasses végétales et de fumiers animaux frais et décomposés. Après dégradation, les produits végétaux sont moins concentrés en MOD et présentent des variations de contribution des différentes composantes de fluorescence *humic-like* (une composante *humic-like* diminue tandis que deux autres composantes *humic-like* augmentent). Pour les amendements d'origine animale en revanche, la réponse des contributions des fluorophores à la décomposition varie selon le type de fumier. En comparant les MOD colorées (MODC, absorbant les UV) et les fluorescentes, les auteurs relèvent

néanmoins que les MODF sont relativement moins impactées par la décomposition microbienne. Cela signifie donc qu'au cours du processus de décomposition, soit les MODF sont moins consommées que les MODC, soit elles sont partiellement consommées, mais d'autres se forment à partir des MODC. Ces travaux ne différencient cependant pas les amendements à partir de leur MODF.

3 Conclusions et objectifs de la thèse

Les MOD exportées à l'exutoire des bassins versants de tête de réseau hydrographique suivent des dynamiques temporelles sous contrôle de 3 grands types de processus majeurs : la formation, le transfert et la dégradation. Les conditions climatiques, les propriétés des sols et l'occupation des sols affectent les processus à l'origine de la formation des MOD dans les horizons de sol du bassin versant. La topographie détermine l'organisation spatiale de ces horizons de sol dans le paysage. La réponse hydrologique du bassin aux forçages climatiques contrôle la connexion des horizons de sol au cours d'eau et les chemins d'écoulement de l'eau et des MO associées jusqu'à l'exutoire. Dans la rivière, ces MOD allochtones retrouvent des MOD autochtones et peuvent être dégradées et/ou transformées par la biomasse aquatique au cours de leur transfert à l'exutoire du bassin versant.

Dans le bassin de 5 km² de Kervidy-Naizin, les processus de dégradation en place dans les eaux du ruisseau sont supposés négligeables une grande partie de l'année. En revanche, le fonctionnement hydrologique du bassin, dominé par une nappe superficielle, ses sols et son relief doux crée de nombreuses zones humides. Ces zones sont les lieux privilégiés de développement de connexions et de transferts entre sols et ruisseau. Les précédents travaux révèlent la superposition de deux fonctionnements hydrologiques du bassin : (i) un fonctionnement évènementiel (en réponse aux évènements pluvieux) acyclique et associé à la mise en place d'écoulements superficiels rapides ; et (ii) un fonctionnement saisonnier du bassin associé aux battements de nappe et à la saturation prolongée des sols de bas de pente. Ces fonctionnements sont associés à des modifications de connexion aux cours d'eau de sources de MOD spatialement distinctes. La taille des sources localisées dans les zones humides ripariennes est identifiée comme illimitée, tandis que la taille des sources situées dans les sols de versant est identifiée comme limitée. L'organisation spatiale de ces sources aux propriétés différentes et la variation temporelle de leur connexion au cours d'eau seraient responsables de la dynamique interannuelle de diminution des concentrations.

Les variations saisonnières des relations sol-rivière, contrôlées par les battements de nappe sont utilisées comme clé de lecture des transferts annuels de solutés ou comme élément d'interprétation des dynamiques annuelles des solutés mesurées à l'exutoire. Pourtant, les battements de nappe saisonniers ne sont pas parfaitement confondus avec les saisons calendaires et dépendent de l'état hydrique des sols, de la répartition temporelle des températures, des précipitations et de leurs intensités respectives. Ces battements de nappes affectent les dynamiques des sources de MOD par le contrôle à la fois d'une partie des processus à l'origine de la formation des MOD par l'instauration de conditions saturées, et les processus d'exportation par contrôle de l'organisation spatiale des sources contribuant aux transferts de MOD à l'exutoire.

Cette thèse a donc pour premier objectif d'identifier les principaux facteurs de contrôle des variabilités interannuelles et saisonnières des concentrations de MOD et leur période de mise en œuvre. Cet objectif peut se décomposer en sous-questions :

- Quoi du processus à l'origine de la formation, du transfert ou des changements dans la connexion des sources contrôle les descripteurs des exportations annuelles de MOD (concentrations et flux) ?
- Quand ces contrôles se mettent ils en place ?
- Comment affectent-ils la variabilité annuelle des exportations de MOD (positivement ou négativement) ?
- Que nous apprennent ces résultats sur le comportement des sources de MOD ?

Pour répondre à cet objectif, ce travail reposera sur l'exploitation de 13 ans de données climatiques, hydrologiques (niveaux de nappe et débits) et hydro-chimiques disponibles à haute-fréquence pour le bassin versant de Kervidy-Naizin, site de l'ORE AgrHys. L'analyse fine des données hydrologiques de ce bassin versant permettra d'identifier les différentes saisons hydrologiques connues et d'étudier ainsi l'effet sur les dynamiques des MOD des mécanismes associés à chacune de ces saisons. La série temporelle dont nous disposons n'est pas suffisamment longue (< 20 ans) pour tester l'impact des changements climatiques sur l'évolution long-terme des exportations de MOD. Mais une meilleure compréhension du rôle du climat sur ces dynamiques interannuelles permet la discussion de ces tendances.

La détermination des dynamiques temporelles de différentes sources de MOD et de leurs contributions aux exportations de MOD au cours de l'année hydrologique constitue le second objectif de cette thèse, qui peut de nouveau se décomposer en sous-questions :

- La spectroscopie de fluorescence permet-elle l'identification de différentes sources de MOD dans ce bassin agricole ?
- Existe-t-il des dynamiques contrastées de composition et de concentrations des sources de MOD ?
- Comment ces sources contribuent-elles aux exportations de MOD au cours de l'année hydrologique et des différentes phases de fonctionnement du bassin versant ?

Une expérimentation de terrain permettra de répondre à cet objectif. Le travail consistera à suivre l'évolution des concentrations et des compositions des MOD au cours d'une année hydrologique complète. Les solutions de plusieurs horizons de sol soumis à 3 occupations du sol (culture, prairie, bois) seront échantillonnées régulièrement (au moins toutes les 2 semaines) au cours de l'année et les MOD ainsi prélevées seront caractérisées par fluorescence 3D. Le prélèvement et la caractérisation des MOD du cours d'eau permettront l'estimation de la contribution des différentes sources de MOD au cours des saisons hydrologiques et des crues.

La suite de ce manuscrit s'organise en 3 chapitres. Le chapitre 2 répond au premier objectif par une analyse des données long terme. Le chapitre 3 est consacré au second objectif par une approche de terrain. Si les chapitres 2 et 3 sont présentés sous forme d'articles scientifiques, le chapitre 4 met quant à lui en regard les résultats tirés des chapitres précédents et tente d'apporter quelques éléments de réponse aux questions soulevées par ces analyses. Après avoir brièvement discuté les limites de la méthode de fluorescence et resitué les conditions hydro-climatiques des années hydrologiques 2013-2014 et 2014-2015 dans le contexte de la série long-terme présentée au chapitre 2, cette discussion est l'occasion de revenir sur les variations annuelles des concentrations en MOD rapportées en 2013-2014 dans les sols et les eaux. Elles seront notamment mises en regard (i) de leur organisation spatiale ; (ii) des dynamiques qualitatives des MOD constatées au chapitre 3 ; (iii) des dynamiques quantitatives et qualitatives enregistrées dans les rivières à l'aval des points de prélèvement des solutions de sol ; et (iv) des variations interannuelles des concentrations de la rivière rapportées au chapitre 2.

II. Facteurs hydro-climatiques de contrôle des flux et des concentrations annuels de COD

L'état de l'art rappelait le rôle que jouaient les équilibres existants dans les sols entre processus de formation et de transfert sur les dynamiques des matières organiques dissoutes (MOD) à l'exutoire. Par la mise en regard des variations intra- et interannuelles de descripteurs (i) des exportations de MOD (flux et concentrations) d'une part ; et (ii) des conditions hydro-climatiques d'autre part, ce chapitre a pour objectif d'identifier de plausibles contrôleurs des dynamiques des MOD dans les sols et les eaux. Cet objectif peut se décomposer en trois sous-questions :

- Quoi du processus à l'origine de la formation, du transfert ou des changements dans la connexion des sources contrôle les descripteurs des exportations annuelles de MOD (concentrations et flux) ?
- Quand ces contrôles se mettent ils en place ?
- Comment affectent-ils la variabilité annuelle des exportations de COD (positivement ou négativement) ?
- Que nous apprennent ces résultats sur le comportement des sources de COD ?

Ce chapitre a fait l'objet de présentations affichées aux congrès de l'European Geoscience Union 2014 et de l'American Geophysical Union 2014, ainsi que d'un article publié dans le journal *Water Resources Research*.

Dry-season length and runoff control annual variability in stream DOC dynamics in a small, shallow groundwater-dominated agricultural watershed

G. Humbert^{1,2,3}, A. Jaffrezic^{1,2,3}, O. Fovet^{1,2}, G. Gruau⁴, and P. Durand^{1,2}

¹ INRA, UMR1069 Sol Agro et hydrosystème Spatialisation, Rennes, France

² Agrocampus Ouest, UMR1069, Rennes, France

³ Université européenne de Bretagne, Bretagne, France

⁴ OSUR, UMR 6118 Géosciences Rennes, Campus de Beaulieu, Rennes, France

Résumé : En traduisant la réponse du bassin versant aux conditions climatiques et en contrôlant la connexion au ruisseau des sols-sources de carbone organique dissous (COD), les dynamiques de nappe affectent les flux et les concentrations de COD enregistrés à l'exutoire. L'effet des variations intra-annuelles du niveau de nappe, du débit et des facteurs climatiques sur ces caractéristiques (concentrations et flux de COD) a été évalué à partir de l'exploitation de 13 ans de données recueillies sur le bassin versant de Kervidy-Naizin (5 km²), situé dans l'ouest de la France. Chaque année a été décomposée en quatre périodes saisonnières à partir des variations du niveau de la nappe (A: ré-humectation, B: hautes eaux, C: récession, et D: assèchement). Des concentrations moyennes annuelles et saisonnières de COD ont été calculées pour des régimes hydro-dynamiques de crue et d'inter-crue, définis à partir des hydrogrammes journaliers. La forte variabilité interannuelle des flux de COD (5,4 à 39,5 kg.ha⁻¹.an⁻¹) indique que plusieurs années de données sont nécessaires à l'évaluation de la capacité d'un bassin à exporter du COD. La variabilité interannuelle des concentrations annuelles moyennes de COD est en revanche beaucoup plus faible (4,9 à 7,5 mg C.l⁻¹). Chaque année les concentrations diminuent d'environ 9,2 mg C.l⁻¹ en saison A à environ 3,0 mg C.l⁻¹ en saison C. Cette dynamique régulière révélée sur de nombreuses années est contrôlée par les fluctuations de la nappe et par les propriétés des sources connectées à la rivière. La combinaison de régressions des moindres carrés partiels (PLSR) et de régressions linéaires multiples a montré que (i) les caractéristiques de la saison sèche (durée et profondeur moyenne de la nappe) déterminent la concentration moyenne annuelle de COD ; tandis que (ii) les volumes d'eau cumulés drainés à l'exutoire détermine le flux annuel. Des mécanismes antagonistes de production-accumulation et de dilution-épousément, combinés à une alimentation illimitée en COD permise par les sols des zones humides ripariennes peuvent atténuer la réponse du paramètre concentration du cours d'eau aux changements globaux et aux variations climatiques.

Mots-clés: carbone organique dissous, nappe superficielle, saison sèche, écoulements, climat tempéré, tête de bassin versant

Abstract: As a phenomenon integrating climate conditions and hydrological control of the connection between streams and terrestrial dissolved organic carbon (DOC) sources, groundwater dynamics control patterns of stream DOC characteristics (concentrations and fluxes). Influence of intra-annual variations in groundwater level, discharge and climatic factors on DOC concentrations and fluxes were assessed over 13 years at the headwater watershed of Kervidy-Naizin (5 km²) in western France. Four seasonal periods were delineated within each year according to groundwater fluctuations (A: rewetting, B: high flow, C: recession, and D: drought). Annual and seasonal base flow versus stormflow DOC concentrations were defined based on daily hydrograph readings. High interannual variability of annual DOC fluxes (5.4-39.5 kg.ha⁻¹.yr⁻¹) indicates that several years of data are required to encompass variations in water flux to evaluate the actual DOC export capacity of a watershed. Interannual variability of mean annual DOC concentrations was much lower (4.9-7.5 mg C.l⁻¹), with concentrations decreasing within each year from ca. 9.2 mg C.l⁻¹ in A to ca. 3.0 mg C.l⁻¹ in C. This indicates an intra-annual pattern of stream DOC concentrations controlled by DOC source characteristics and groundwater dynamics very similar across years. Partial least square regressions combined with multiple linear regressions showed that the dry season characteristics (length and drawdown) determine the mean annual DOC concentration while annual runoff determines the annual flux. Antagonistic mechanisms of production-accumulation and dilution-depletion combined with an unlimited DOC supply from riparian wetland soils can mitigate the response of stream concentrations to global changes and climatic variations.

Keywords: dissolved organic carbon, shallow groundwater, dry season, runoff, temperate climate, headwater watershed

Key Points:

- Groundwater fluctuations divide time series into hydrological seasons
- Dry-season length increases production and accumulation of DOC in soils
- Runoff depletes the DOC stored in watershed soils during wet seasons

1 Introduction

The impacts of dissolved organic carbon (DOC) on aquatic ecosystems, either as a source of nutrients (Anderson *et al.*, 2002), a vector of pollutants (Ravichandran, 2004), or a regulator of light absorbance (Reche *et al.*, 1999), raise the need to understand its spatial and temporal dynamics. In headwater watersheds, stream DOC originates mainly from terrestrial sources (Aitkenhead *et al.*, 1999; Billett *et al.*, 2006) within which DOC mobility results from complex interactions between microbial and physicochemical processes (Kaiser and Kalbitz, 2012). By affecting redox conditions, nutrient availability, decomposer activity, and groundwater levels, climate is an important control of both DOC production within the soil profile and DOC transfer to the stream (Hornberger *et al.*, 1994; Marin-Spiotta *et al.*, 2014).

The changes in groundwater level are known as a critical driver of DOC transfers at various scales of space and time due to their impact on water flow paths and thus on the connectivity between watershed soils and streams (e.g., Laudon *et al.*, 2011). The presence of more riparian runoff than hillslope runoff explained higher DOC concentrations on the rising limb of the discharge hydrograph of storm events in watersheds of South Island, New Zealand (McGlynn and McDonnell, 2003). Morel *et al.* (2009) used end-member mixing analysis to calculate the contribution of riparian soils to DOC export in the agricultural headwater watershed of Kervidy-Naizin in France. Between 64 and 86% of the DOC that entered the stream during storms originated from riparian wetland topsoil according to their calculations. While riparian wetland soils were identified as a near-infinite DOC source (Morel *et al.*, 2009), hillslope soils were also found to contribute to stream DOC export (Inamdar and Mitchell, 2006). However, changes in dissolved organic matter (DOM) composition determined by isotopic and spectroscopic analyses revealed that DOM stored in the upland soils were supply-limited and thus was seasonally depleted after the rise of groundwater in these areas (Sanderman *et al.*, 2009; van Verseveld *et al.*, 2009; Lambert *et al.*, 2013). Lambert *et al.* (2014) determined that upland DOC contribution decreased from ca. 30% of stream DOC flux at the beginning of the high-flow season to < 10% later in the season in the Kervidy-Naizin watershed. Therefore, stream DOC patterns seem to be controlled by DOC source characteristics (i.e., limited or not) connected to the stream by groundwater dynamics.

In addition to studies that demonstrate the tight link between changes in water flow paths and change in stream DOM features, several studies highlight impacts of climate factors on variations in stream DOC concentrations. Therefore, the role of temperature has been emphasized to explain seasonal stream DOC variability (e.g., Dawson *et al.*, 2008, 2011; Winterdahl *et al.*, 2011), and antecedent soil moisture conditions have been emphasized to explain stream DOC concentrations after hydrological events (e.g., Inamdar *et al.*, 2008; Turgeon and Courchesne, 2008). Commonly suggested mechanisms that increase DOC concentrations after rewetting involve the mobilization of

(i) microbial biomass that died through drying (Christ and David, 1996), (ii) products of soil organic matter (SOM) decomposition-mineralization that occur during wet-dry cycles (Chow *et al.*, 2006), and (iii) previously sequestered carbon made available by soil structure disruption that cause wet-dry cycles (Lundquist *et al.*, 1999). Furthermore, biological and physico-chemical processes that occur under reducing conditions can also increase DOC concentrations in saturated soils (e.g., Grybos *et al.*, 2009).

Groundwater level variations resulting from climate conditions and hydrological control can regulate both DOC accumulation in soils and DOC transfer to streams, two antagonistic processes that are involved in flushing solutes (Burns, 2005). Mehring *et al.* (2013) demonstrated that a longer period of low discharge (i.e., the dry season in temperate watersheds) reduced DOC export downstream and increased DOC concentrations in the subsequent hydroperiod in the Suwannee River basin, U.S. However, the effects of groundwater dynamics on stream DOM features are usually considered at the event scale (e.g., McGlynn and McDonnell, 2003; Inamdar *et al.*, 2008; Turgeon and Courchesne, 2008; Morel *et al.*, 2009) and the seasonal scale (e.g., Sanderman *et al.*, 2009; Laudon *et al.*, 2011; Lambert *et al.*, 2013, 2014) but rarely at the annual scale.

This study aims to assess how intra-annual variations in hydro-climatic factors impact the annual variability of stream DOC concentrations and fluxes from 13 years of monitoring in the research watershed of Kervidy-Naizin. No significant year-to-year change in land use or practices are expected to have occurred during the study period since cropping systems are relatively stable in this agricultural area (Salmon-Monviola *et al.*, 2013). Consequently, we assume that the hydro-climate controls the interannual variations. Specific objectives are (i) to study the hydro-chemistry response of the watershed to a wide range of climate conditions, (ii) to relate 13 years of intra-annual stream DOC dynamics to the conceptual model that links DOC sources and DOC transfer suggested by 1 year studies, and (iii) to identify the seasonal controls of interannual variability in stream DOC concentrations and fluxes.

2 Materials and Methods

2.1 Study Watershed

The 5 km² Kervidy-Naizin headwater watershed is located in Brittany (western France; Figure II-1a) and is drained by an intermittent stream of 2nd Strahler order. Since 2002, it has belonged to the AgrHyS environmental research observatory (http://www6.inra.fr/ore_agrhys_eng) and is part of the French RBV Catchment Network (http://rnbv.ipgp.fr/?page_id=1122). The research conducted in this area focuses on the response times of water quality to intensive agriculture and climate forcing.

Elevation ranges from 93 to 135 m above sea level, with gentle slopes <5%. The watershed lies on impervious bedrock of Brioverian schists that are locally fractured. The groundwater is shallow in a 1–30 m thick layer of impaired schists material, with level variations of 7 m in upland domains to less than 1 m in bottomland domains. Upland areas consist of well-drained soils (Haplic Luvisols), while bottomland areas consist of hydromorphic soils (Epistagnic Haplic Luvisols and Epistagnic Haplic Albeluvisols) (Curmi *et al.*, 1998a; Food and Agriculture, 2006). The organomineral layers are 30–40cm deep in the cultivated hillslopes and decrease to about 20 cm deep in bottomland areas. Soil carbon contents (C_{org}) and DOC concentrations in soil solution samples show a tenfold vertical decrease from organomineral soil horizons (4.4% and 10.9 mg C.l⁻¹ for C_{org} and DOC, respectively) to underlying mineral soil horizons (0.4% and 1.5 mg C.l⁻¹, respectively) (Morel *et al.*, 2009; Lambert *et al.*, 2011). Further, a lateral increase in topsoil C_{org} is observed, from 1.1% on hillslopes to 4.4% in wetland domains.

The hydrology is controlled by groundwater fluctuations along the hillslopes at seasonal and event scales. A succession of three hydrological seasons for this watershed has been identified in streamflow chemistry studies (Molenat *et al.*, 2008; Aubert *et al.*, 2013b; Lambert *et al.*, 2013). Season A: rewetting of riparian wetland soils after the dry summer season; season B: rise of groundwater in the upland domain that leads to prolonged waterlogging of wetland soils and establishes a marked hydraulic gradient in groundwater between upland and wetland domains; and season C: drawdown of groundwater leading to drying of the stream (Figure II-1b).

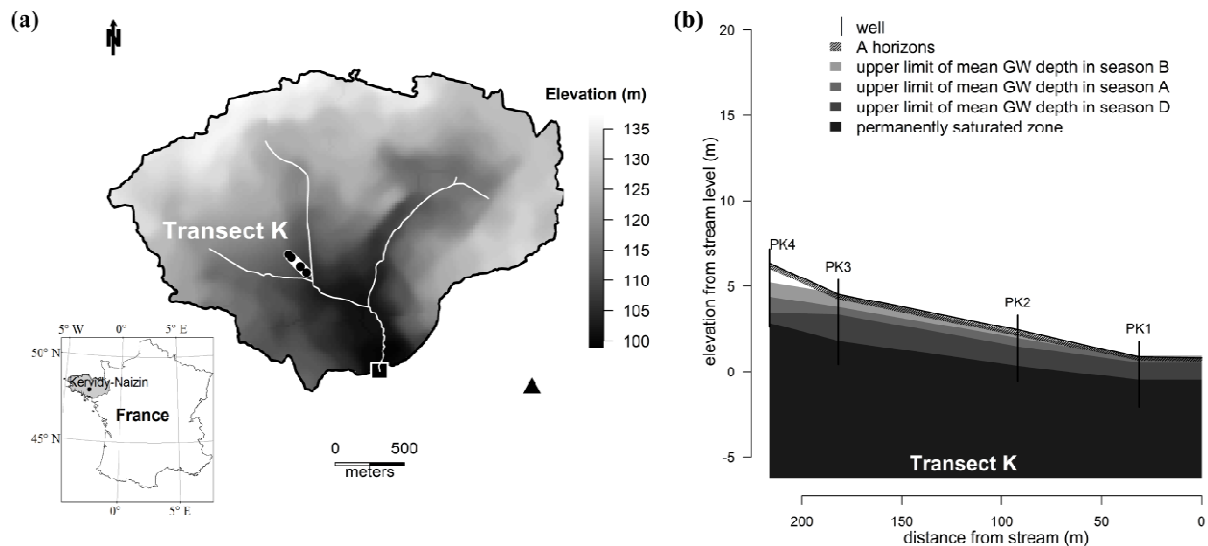


Figure II-1. Study watershed.

(a) Location in France and in Brittany (gray area in inset map) and topographic map of the Kervidy-Naizin watershed. Black dots show locations of wells on one transect (thick white line). The gauging station at the outlet of the watershed and the weather station are shown as a square and a triangle, respectively. (b) Simplified representation of interannual variations in groundwater (GW) level averaged by season along the well transect K.

The climate is temperate oceanic, with annual rainfall and annual specific discharge averaging 830 and 320 mm.yr⁻¹, respectively, from 2000 to 2013. The daily temperature averaged 11°C over the period 2000–2013.

Land use is mostly agricultural and is subdivided into cereal crops (20%), maize (30%) and grassland (20%), with 30% other land uses, such as woods, buildings, gardens, and roads. The wetland domains are buffer strips of grassland and trees, while hillslope domains are arable crops and pastures. The stream draining this landscape is neutral, with a mean pH of 7 and a mean electrical conductivity of 267.4 µS.cm⁻¹, due mainly to high N-NO₃⁻ concentrations (16.5 ± 2.8 mg N-NO₃⁻.l⁻¹ over the period 2000–2013).

2.2 Data Acquisition

Hourly rainfall data, hourly air temperature data, daily extreme soil temperatures 10 cm belowground and parameters used to compute daily potential evapotranspiration from the Penman formula (Penman, 1948) were recorded at the weather station, approximately 1 km east of the watershed outlet. From 2001, groundwater depth was recorded at 15min intervals using pressure sensors (Orpheus Mini OTT, accuracy of ±2 mm) along a transect of 2–10 m deep piezometers (transect K; Figure II-1). Groundwater variations recorded at piezometers PK1, PK2, and PK4 along transect K (Figure II-1b) were assumed to represent those in the wetland, middle-slope, and upland domains of the watershed, respectively. Stream discharge was gauged from stream levels recorded every minute using a float-operator sensor (Thalimèdes OTT, accuracy of ±2 mm).

Stream water composition (DOC, NO₃⁻) was determined from daily samples collected in the afternoon (2–9 p.m.), except in 2002–2003, when the sampling frequency was reduced to once every 2–4 days. Water samples were filtered immediately at 0.2 µm and stored in the dark at 4°C in propylene bottles until analysis (within 2 weeks). Major anion concentrations were measured by ionic chromatography (DIONEX DX 120). DOC concentrations were determined from the difference between total dissolved carbon and dissolved inorganic carbon, both measured with a total organic carbon analyzer (Shimadzu TOC-5050A and Shimadzu TOC-V_{CSH} for 2009, accuracy of 5%).

2.3 Definition and Calculation of Hydrological Periods

The data set used for this study includes 13 water years from October 2000 to September 2013. Within each year, seasons were defined from fluctuations in groundwater level. The dry season (D) was defined as the time period when groundwater remained below a depth of 30 cm at the lowest piezometer (PK1). This depth approximates the maximum thickness of the organomineral horizon at this location, and D was therefore assumed to represent the period when all organomineral horizons of the watershed remain unsaturated. Two other transition indices were defined to divide the wet period into the three hydrological seasons defined above. The transition

between season A and B was identified as the rapid increase (generally occurring within few days) to a high groundwater level in the upland domain (PK4) (Figure II-2a). A marked increase in stream NO_3^- concentrations between A and B is well known for this watershed and hence can assist in the determination (Figure II-2b) (Molenat *et al.*, 2008). The transition between seasons B and C was identified as the maximum difference between cumulative rainfall and cumulative Penman potential evapotranspiration (Figure II-2a). Twelve successive sequences of dry seasons (D) followed by wet seasons (A, B, and C) of various lengths were obtained from the current data set.

Within each hydrological season, stormflow was separated from base flow based on a change in water level recorded at the outlet. Based on a 3 h difference in mean hourly water level, a storm event started when the difference first exceeded 4 mm and ended when it first decreased below 2 mm. Consequently, daily concentration from grab sampling (2–9 p.m.) during a storm event was classified as stormflow.

2.4 Variables and Statistical Analyses

DOC flux and mean DOC concentrations were calculated for each water year, each season and each flow-type considered within a year or within a season (base flow, stormflow, base flow + stormflow; Table II-1). All mean DOC concentrations were discharge-weighted. To assess DOC fluxes, a missing value was approximated using the mean concentration calculated under hydrological conditions similar to those of the day when the missing value occurred. For instance, missing values for DOC concentration of base flow in season A in water year 2002-2003 were approximated by the mean DOC concentration for base flow of that same season. Within each water year, <25% of the days had missing concentrations.

Normalized runoff was calculated as x axis to present the seasonal and annual dynamics of daily DOC concentrations. Normalized annual runoff was calculated by dividing cumulative runoff on a given day by cumulative runoff in the day's water year. Similarly, seasonal normalized runoff was calculated by dividing cumulative runoff on a given day by cumulative runoff in the day's hydrological season considered.

Duration, climate, and hydrological indices were calculated for each season and for each flow-type considered as potential explanatory variables of interannual variability in fluxes and concentrations (Table II-1). Climate indices included cumulative rainfall and mean and cumulative soil temperatures. Hydrological indices included mean discharge, runoff, number of events, storm frequency, and ratio of storm runoff to runoff in the period considered. Mean groundwater depths in the wetland domain (PK1), middle-slope domain (PK2), and upland domain (PK4) were also calculated within periods. Hereafter, when concentration and flux data do not refer to any specific flow-type, they were calculated by considering both stormflow and base flow days combined.

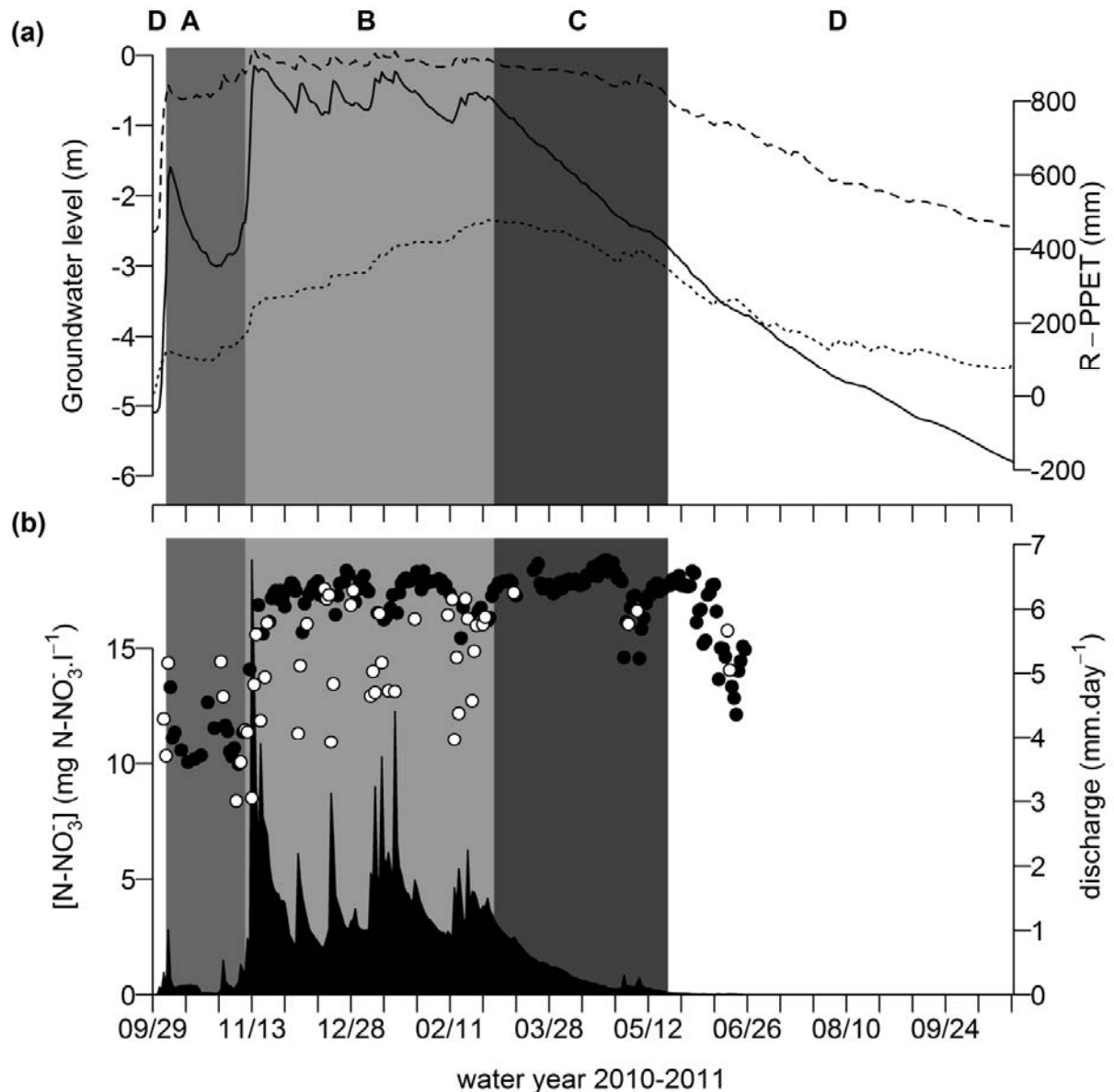


Figure II-2. Definition of hydrological periods.

(a) Groundwater level in the upland domain (piezometer PK4; solid line) identifies the transition between seasons A (medium gray area) and B (light gray area). The maximum difference between cumulative rainfall (R) and cumulative Penman potential evapotranspiration (PPET; dotted line) identifies the transition between seasons B and C (dark gray area). Season D (dry season; white area) is identified from groundwater level in the wetland domain (PK1; dashed line). D extends from the first decrease of groundwater below -30 cm to its first increase above this depth. (b) Discharge (black area) and [N-NO₃⁻] of base flow (black circles) and stormflow (white circles).

Normality and homoscedasticity tests were performed first (tests of Shapiro-Wilk and Bartlett, respectively) to compare seasonal variations in mean DOC concentrations calculated for each flow-type. Bilateral and unilateral Student's *t* tests were then performed to compare means calculated on a seasonal and flow-type basis, respectively. Time series for DOC concentrations and hydroclimatic variables were estimated with a linear regression trend line ($\pm 95\%$ confidence intervals) to assess potential changes over the time period under investigation (Monteith *et al.*, 2001; Dawson *et al.*,

2008). In addition, the temporal autocorrelation was assessed for annual mean DOC concentrations with lag ranging from 1 to 11 year.

Table II-1. Variables run in partial least square regressions (PLSR)^a

Variables	Unit	DOC ^b	[DOC] ^b
<i>DOC variables</i>			
DOC flux	kg DOC.ha ⁻¹ .yr ⁻¹	Y	
Stormflow DOC flux	kg DOC.ha ⁻¹ .yr ⁻¹	Y	
Base flow DOC flux	kg DOC.ha ⁻¹ .yr ⁻¹	Y	
Mean [DOC]	mg C.l ⁻¹	X	Y
Stormflow mean [DOC]	mg C.l ⁻¹	X	Y
Base flow mean [DOC]	mg C.l ⁻¹	X	Y
Mean seasonal [DOC] ^c	mg C.l ⁻¹	X	
Base flow mean seasonal [DOC] ^c	mg C.l ⁻¹	X	
Stormflow mean seasonal [DOC] ^c	mg C.l ⁻¹	X	
<i>Annual and seasonal variables</i>			
Duration	day	X	X
Mean temperature	°C	X	X
Cumulative soil temperatures (-0.1 m)	°C day	X	X
Cumulative rainfall	mm	X	X
Wetland groundwater (GW) depth	m	X	X
Middle-slope GW depth	m	X	X
Upland GW depth	m	X	X
Mean discharge ^c	l.s ⁻¹	X	X
Base flow mean discharge ^c	l.s ⁻¹	X	X
Stormflow mean discharge ^c	l.s ⁻¹	X	X
Runoff ^e	mm	X	X
Base flow runoff ^e	mm	X	X
Storm runoff ^e	mm	X	X
Number of events ^c	day	X	X
Number of baseflow days ^c	day	X	X
Storm frequency ^c	day.day ⁻¹	X	X
Ratio of storm runoff to runoff ^c	mm.mm ⁻¹	X	X

^aX, explanatory variable used in PLSR; Y, variable to explain in PLSR

^bVariables to explain in PLSR; DOC, DOC flux; [DOC], DOC concentration

^cNot calculated in season D

The influence of seasons on interannual variability in annual DOC fluxes and mean annual DOC concentrations over 12 years was investigated by combining partial least squares regressions (PLSRs) and both simple and multiple linear regressions (SLR and MLR, respectively; supporting information Figure II-9). Since 12 observations were used in PLSRs and linear regressions, we assumed that linear models were reliable enough. PLSRs were run to select the most relevant explanatory variables, which were often cross-correlated and much more numerous than the number of observations (Tenenhaus, 1998; Mehmood *et al.*, 2012). A forward stepwise regression (FSR) (Morel *et al.*, 2009) was then run with the most important variables selected in PLSRs to facilitate interpretation of results. FSR aimed to optimize the adjusted R² (hereafter R²) by using independent variables.

Relationships between variables included in the regressions were explored using the Pearson correlation coefficient r .

Each explained variable was analyzed individually in the PLSRs. Temporal and hydro-climatic variables calculated for antecedent dry seasons (D) and hydrological seasons were taken separately (A, B, or C) or together (ABC) and were included as explanatory variables. Since mean seasonal or annual concentrations could control annual fluxes, they were included as predictors in PLSRs run for annual fluxes. Explanatory variables were normalized (i.e., by subtracting the mean and dividing by the standard deviation) prior to each analysis. The most relevant variables out of 87 and 75 for PLSR for fluxes and concentrations, respectively, were selected by backward variable selection (BVSPLS) (Pierna *et al.*, 2009). From an initial model that included all predictors, refined models were generated stepwise by removing the least significant variable, identified with a leave-one-variable-out validation method (i.e., deleting one variable at a time). The best model was finally identified using the root-mean-square error of prediction (RMSEP) as a selection criterion (Pierna *et al.*, 2009). The regressions performed then focused on the predictors of the best PLSRs with variable importance in projection (VIP) >1 (Mehmood *et al.*, 2012). Altogether, six BVSPLS-FSRs were performed to explain annual DOC fluxes and mean annual DOC concentrations calculated for each flow-type (stormflow, base flow, stormflow + base flow).

Statistical analyses were performed with the R open-source software (R Core Team, 2014), and PLSRs were performed with the *pls* package (Mevik and Wehrens, 2007) according to the classic orthogonal scores algorithm.

3 Results

3.1 Temperature, Runoff, and Groundwater Variations

Temperature and rainfall dynamics recorded between October 2000 and September 2013 exhibited patterns typical of temperate regions under oceanic influence, with some extreme events (Figure II-3a and Table II-2). Daily air temperature averaged $11.2 \pm 5.2^\circ\text{C}$ (mean \pm standard deviation (SD)), with a moderate range of variations between winter ($5.8 \pm 3.7^\circ\text{C}$) and summer ($16.7 \pm 2.6^\circ\text{C}$). This did not preclude the existence of strong fluctuations in the short term: a fairly cold winter and fairly hot summer with minimum and maximum daily mean air temperatures $<-4^\circ\text{C}$ and $>29^\circ\text{C}$, respectively, occurred during the study period (water year 2002–2003). Similarly, rainfall amounts averaged $829.6 \pm 193.7 \text{ mm}\cdot\text{yr}^{-1}$, with very wet ($1327 \text{ mm}\cdot\text{yr}^{-1}$; water year 2000–2001) and very dry ($488 \text{ mm}\cdot\text{yr}^{-1}$; water year 2004–2005) years observed during the 13 years of monitoring.

Maximum stream discharge and annual runoff varied strongly within standard seasonal patterns (Figure II-3b and Table II-2). Maximum daily discharge reached $10 \text{ mm}\cdot\text{d}^{-1}$ in water years

2006–2007 and 2009–2010 and even 18 mm.d^{-1} in 2000–2001, but did not exceed 2 mm.d^{-1} in 2004–2005. Annual runoff varied by a factor >6 , ranging from 111 to 741 mm in 2004–2005 and 2000–2001, respectively.

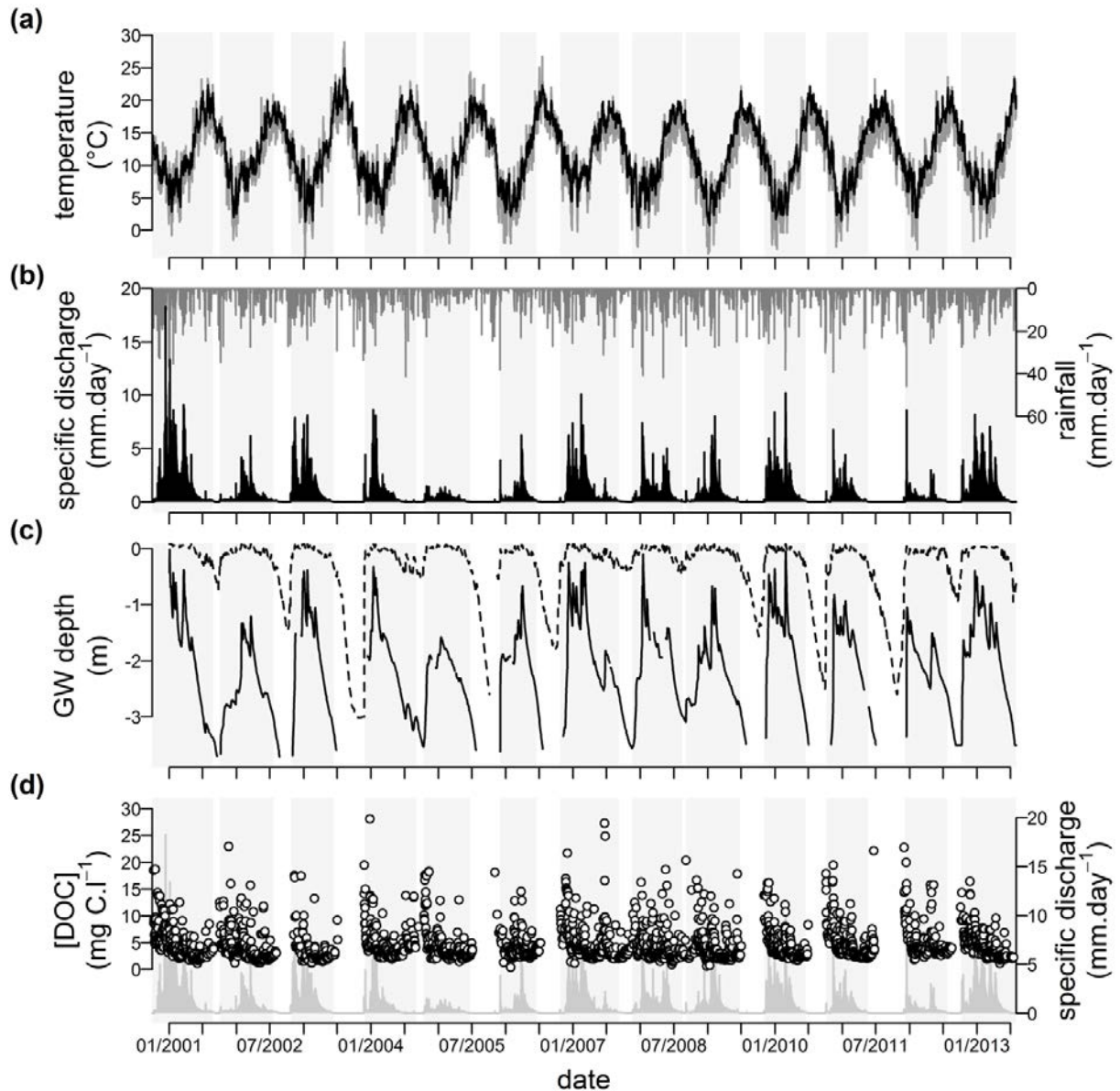


Figure II-3. Variations in seasons, temperature, rainfall, discharge, groundwater table (GW) depth, and dissolved organic carbon (DOC) concentrations over the study period.

Wet and dry seasons are superimposed onto each plot in gray and white, respectively. Due to an absence of GW measurements, no dry season is identified before 1 January 2001. **(a)** Air and soil (-0.1 m) temperatures (gray and black lines, respectively). **(b)** Daily rainfall (gray lines) and daily discharge (black line). **(c)** Groundwater dynamics in wetland (dashed line) and upland soils (solid line). **(d)** Daily DOC concentrations (unfilled black circles) and daily discharge (gray line).

Groundwater level and duration of soil water saturation also experienced strong interannual variations over the study period (Figure II-3c and Table II-2). The length of the dry season D ranged from about 1 month (2000–2001, 2003–2004, and 2007–2008) to more than 5 months (2002–2003, 2004–2005, and 2010–2011). As a result, the maximum depth to the water table in wetland domains

during season D was also extremely variable, ranging from 0.385 m in 2006–2007 to 3.014 m in 2002–2003. In season B, although groundwater continuously waterlogged the wetland domain regardless of year (0 ± 0.027 m), its level in the upland domain fluctuated strongly, reaching the topsoil (> -0.1 m) in some years (2000–2001, 2007–2008 and 2009–2010) and remaining below 1 m deep in other years (2001–2002, 2004–2005 and 2011–2012).

Small but significant ($p < 0.05$) trends of increasing daily soil temperatures and decreasing discharge and groundwater levels in wetland and middle-slope domains were observed over the study period. No significant trend was observed for other climatic variables (i.e., daily air temperature or rainfall).

Table II-2. Seasonal and inter-annual variability in climatic and hydrologic variables and dissolved organic carbon (DOC) concentrations^a

	Season	00-01	01-02	02-03	03-04	04-05	05-06	06-07	07-08	08-09	09-10	10-11	11-12	12-13	Mean	SD
<i>Soil temperature (°C)</i>																
mean	A	12.1	8.8	12.3	7.2	12.5	NA	12.1	5.7	13.0	10.4	12.2	9.3	15.0	10.9	2.7
mean	B	8.3	8.7	7.3	6.5	7.7	5.8	8.4	9.4	6.0	6.0	6.1	8.4	7.7	7.4	1.2
mean	C	17.0	13.8	11.9	15.2	11.7	13.1	15.1	17.9	12.6	12.9	11.9	16.9	14.0	14.2	2.1
mean	ABC	12.1	10.8	9.5	11.9	9.7	8.5	12.6	11.1	9.9	8.3	9.1	11.1	9.8	10.3	1.4
mean	D	16.1	16.1	16.8	15.7	15.7	17.9	12.0	17.1	16.5	17.8	15.9	17.6	n.a.	16.3	1.6
<i>Rainfall (mm)</i>																
sum	D	74	203	311	57	262	260	38	48	227	236	363	151	n.a.	186	110
<i>Water runoff (mm)</i>																
sum	A	3.6	35.1	4.3	14.8	3.5	0.0	1.7	15.6	10.1	0.4	5.9	0.2	7.5	7.9	9.7
sum	B	683.7	111.9	358.0	178.7	77.5	108.4	307.0	256.6	216.2	372.3	179.6	116.4	426.5	261.0	169.7
sum	C	53.8	72.5	57.8	49.6	29.9	55.2	133.5	32.5	48.1	35.2	29.5	18.4	45.0	50.8	28.8
sum	ABC	741.1	219.4	420.0	243.1	111.0	163.6	442.2	304.7	274.4	407.9	215.0	134.9	479.0	319.7	174.9
<i>Mean discharge (l.s⁻¹)</i>																
mean	A	10.2	17.6	27.0	30.0	14.3	n.a.	3.6	18.8	9.9	4.2	9.6	2.6	53.0	16.7	14.4
mean	B	208.5	109.4	165.1	123.6	34.3	50.0	158.3	96.4	98.1	142.7	90.1	43.1	133.6	111.8	51.1
mean	C	21.1	34.5	33.1	16.4	15.4	42.3	41.4	24.9	24.6	27.7	21.2	14.3	31.1	26.8	9.3
mean	ABC	119.7	42.9	103.1	49.1	25.0	47.1	78.4	63.5	52.9	102.8	53.7	33.3	99.0	67.0	30.4
<i>Duration (day)</i>																
sum	D	38	96	168	39	163	129	71	20	130	112	200	76	n.a.	104	57
<i>Wetland groundwater depth (m below surface)</i>																
mean	A	n.a.	0.085	0.176	0.109	0.136	n.a.	0.247	0.099	0.123	0.216	0.332	0.241	0.104	0.170	-0.079
mean	B	n.a.	-0.039	-0.024	-0.006	-0.035	0.039	-0.028	-0.018	-0.008	0.003	0.001	0.049	-0.012	-0.007	-0.027
mean	C	0.152	0.078	0.112	0.193	0.048	0.099	0.129	0.222	0.091	0.140	0.115	0.061	0.097	0.118	-0.050
mean	D	0.524	0.846	1.945	0.444	1.147	1.186	0.344	0.340	0.866	1.501	1.378	0.640	n.a.	0.930	-0.510
<i>Upland groundwater depth (m below surface)</i>																
mean	A	n.a.	2.799	3.731	1.940	3.266	n.a.	3.266	2.787	2.729	3.731	3.308	3.731	2.968	3.114	-0.546
mean	B	n.a.	1.620	1.367	1.224	1.901	1.767	1.118	1.483	1.707	1.221	1.415	1.901	1.356	1.507	-0.269
mean	C	2.729	2.420	2.358	2.467	2.383	1.896	2.062	2.370	2.377	2.348	2.054	2.195	2.308	2.305	-0.212
mean	D	3.525	3.370	3.442	3.300	3.258	3.086	3.182	3.034	3.179	3.282	3.185	3.240	n.a.	3.257	-0.141
<i>Mean DOC concentration (mg C.l⁻¹)</i>																
mean	A	9.0	4.9	9.2	8.7	13.1	n.a.	8.7	5.2	11.9	9.4	11.0	9.4	10.3	9.2	2.4
mean	B	5.5	6.5	6.1	6.3	5.2	6.1	6.4	5.4	5.4	5.8	6.5	8.1	5.4	6.1	0.8
mean	C	2.4	2.7	2.2	3.5	3.2	3.5	4.5	3.1	2.9	2.4	2.7	3.8	2.5	3.0	0.7
mean	ABC	5.4	4.9	5.5	5.9	4.9	5.2	5.9	5.2	5.0	5.6	6.1	7.5	5.1	5.5	0.7

^aD: drought; A: rewetting; B: high flow; C: recession; SD: standard deviation

3.2 DOC Fluxes and Annual Means of DOC Concentrations

Annual DOC fluxes at the outlet of the Kervidy-Naizin watershed ranged from 5.4 to 39.5 kg of DOC.ha⁻¹.yr⁻¹ and were controlled by water fluxes (Figure II-4a). Within water years, most DOC fluxes

were exported in the periods of high discharge, i.e., in season B ($84 \pm 9\%$) and during storm events ($61 \pm 9\%$) regardless of their relative durations.

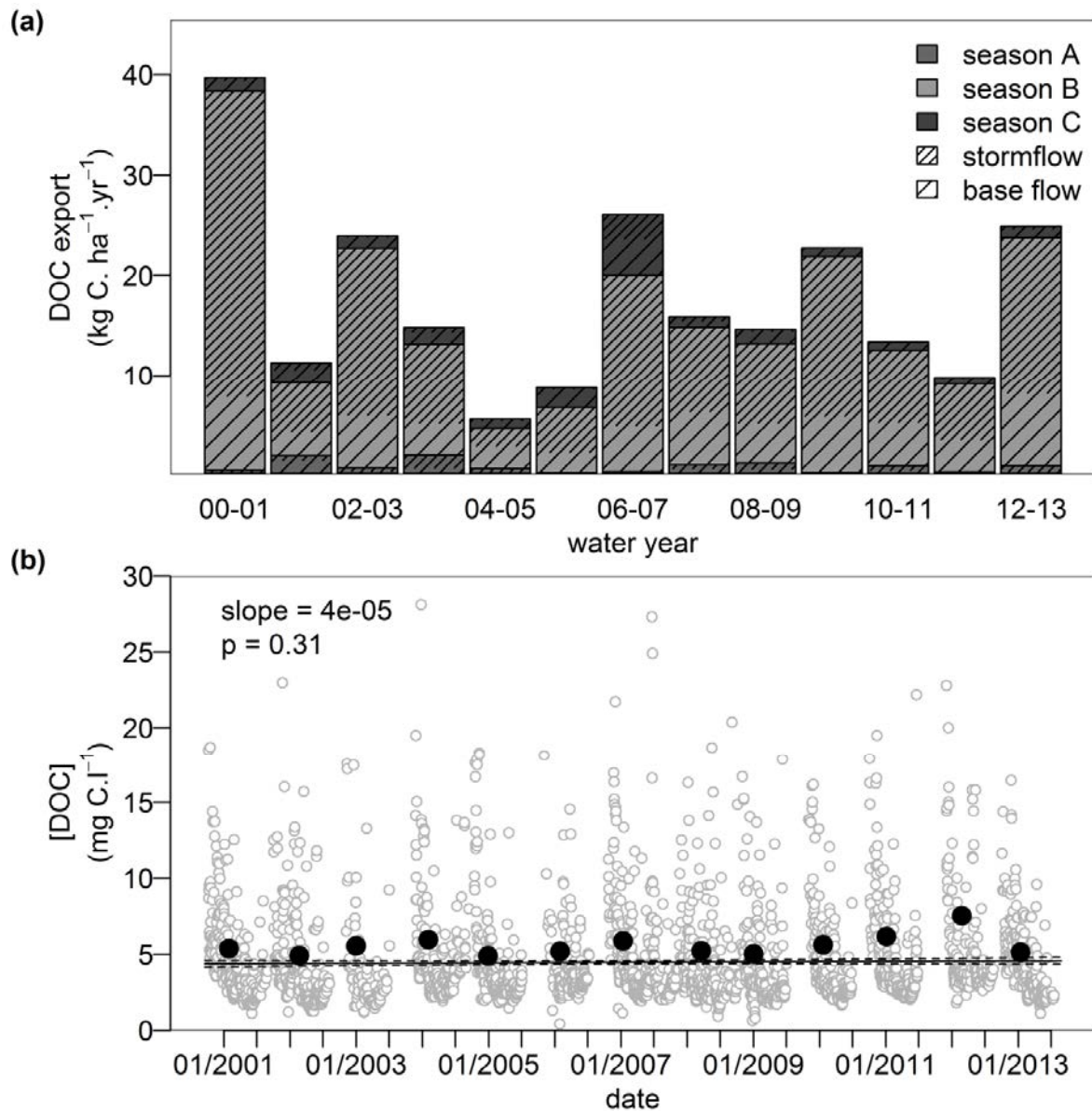


Figure II-4. Interannual variability of dissolved organic carbon (DOC) fluxes and concentrations.

(a) Interannual variability of dissolved organic carbon (DOC) fluxes. Season A: rewetting, season B: high flow, and season C: recession. **(b)** Interannual variability of discharge-weighted mean of annual DOC concentrations (black circles). No trend of daily DOC concentrations (unfilled grey circles) is found by linear regression and its 95% confidence interval (solid and dashed lines, respectively).

In marked contrast with this strong interannual variability in DOC fluxes, mean annual concentrations were relatively stable (Figure II-4b and Table II-2). Mean annual DOC concentrations ranged from 4.9 to 7.5 mg C.l⁻¹ and were poorly correlated with annual water runoff ($r = -0.17$, $p = 0.59$) or mean discharge ($r = -0.12$, $p = 0.70$). Noticeably, the highest mean concentrations (>5.6 mg C.l⁻¹) occurred in water years that followed warm summers with deep drawdown of groundwater in the wetland domain (2003–2004, 2006–2007, 2010–2011, and 2011–2012). However, this impact of

summer drought on mean annual concentration, if any, did not affect any other water year but the one next its occurrence, as shown by low mean annual DOC concentration recorded in 2004–2005 (4.9 mg C.l^{-1}). Furthermore, no trend of daily DOC concentration (Figure II-4b; $r^2 < 0.001$, $p = 0.3$) and no significant periodicity in mean annual DOC concentrations were found. The temporal autocorrelation coefficients ranged from -0.21 to 0.15 (0.1 ± 0.07 in absolute values).

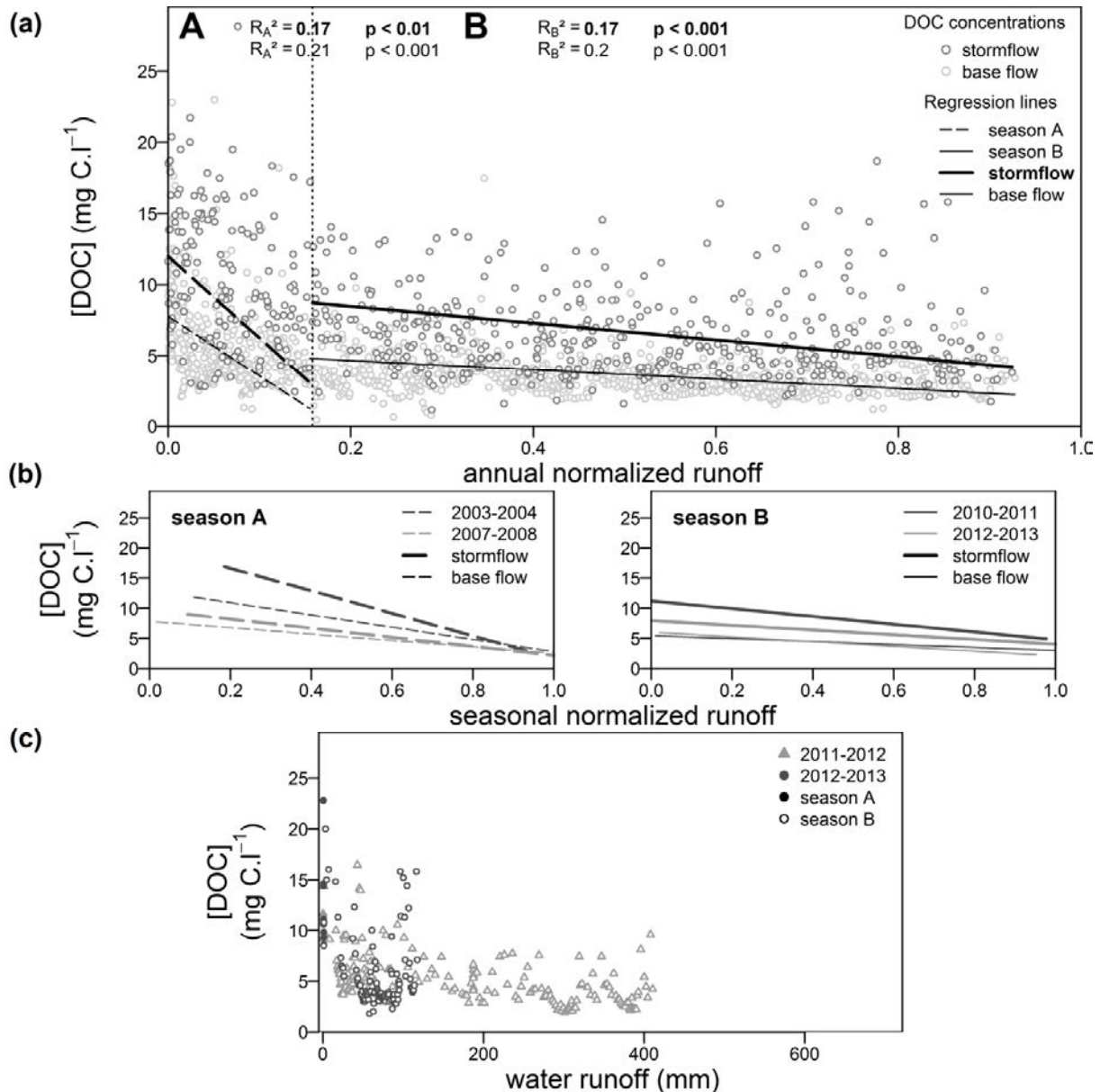


Figure II-5. Intra-annual and interannual variability of dissolved organic carbon (DOC) concentrations.

(a) Evolution of daily dissolved organic carbon (DOC) concentrations as a function of annual normalized runoff, which equals cumulative runoff at the time that DOC concentration is measured by annual water runoff. The vertical line marks the maximum normalized runoff of transition between seasons A and B. **(b)** Examples of stream DOC dynamics recorded for stormflow and base flow for contrasting years during seasons A and B (left and right panel, respectively). The x-axis is cumulative seasonal runoff at time that DOC concentration is measured divided by the seasonal runoff. **(c)** Daily DOC concentrations in 2011–2012 and in 2012–2013 in water runoff in seasons A and B of these water years.

3.3 Intra-Annual and Interannual Variability of DOC Concentrations

Intra-annual dynamics of DOC concentrations displayed comparable patterns, with a marked decrease in daily DOC in season A, followed by an even greater decrease during seasons B–C (Figures II-3d and II-5a). Thus, mean seasonal DOC concentrations significantly ($p < 0.001$) decreased from $9.2 \pm 3.0 \text{ mg C.l}^{-1}$ in A to $6.1 \pm 0.8 \text{ mg C.l}^{-1}$ in B and down to $3.0 \pm 0.7 \text{ mg C.l}^{-1}$ in C (Table II-2). Four typical features describe intra-annual DOC dynamics: (i) slopes of regressions between concentrations and normalized runoff decreased from seasons A to B; (ii) within each season, stormflow concentrations decreased quicker than base flow concentrations (Figures II-5a and II-5b); (iii) between the end of A and beginning of B, concentrations of both flow types increased from ca. 1–3 to 5–9 mg C.l^{-1} (Figure II-5a); and (iv) base flow concentrations neared a constant value of ca. 2–3 mg C.l^{-1} at the end of B, regardless of the water year considered.

Regressions between daily DOC concentrations and daily normalized runoff indicate that the interannual variation in concentrations was weaker at the end than at the beginning of the season (Figure II-5b).

Figure II-5c and Table II-2 show interannual differences of DOC dynamics from relationships between daily concentrations and daily water runoff without normalization. Higher DOC concentrations occurred in season B of the dry year (2011–2012; 8.1 mg C.l^{-1}) than in the wet year (2012–2013; 5.4 mg C.l^{-1}) (Figure II-5c and Table II-2), which indicates that water flux can affect concentrations at the end of the season.

Within each period stream DOC concentrations were higher in stormflow than in base flow, and their seasonal dynamics differed by flow type (Figure II-5).

3.4 PLSR Model Results

Figure II-6 and supporting information Figure II-10 show the weight of the most important predictors selected through the BVSPS procedure (i.e., $\text{VIP} > 1$) that explains mean DOC concentrations and DOC fluxes. They indicate the strength of the correlation of predictors with the PLS responses and thus with the variable to explain.

The factors selected by PLSR confirmed that runoff was the main factor controlling interannual variations in DOC fluxes regardless of the flow type considered (supporting information Figure II-10). The variables linked to the wetness of wet seasons and especially to the wetness of B seasons (runoff, mean discharge, occurrence and frequency of storm events) were all highly correlated with each other and positively correlated with annual DOC flux. For SLRs, annual runoff explained more than 90% of variations in annual DOC fluxes and base flow DOC fluxes, and annual runoff in storm events explained 95% of variations in stormflow DOC fluxes (supporting information Figure II-11).

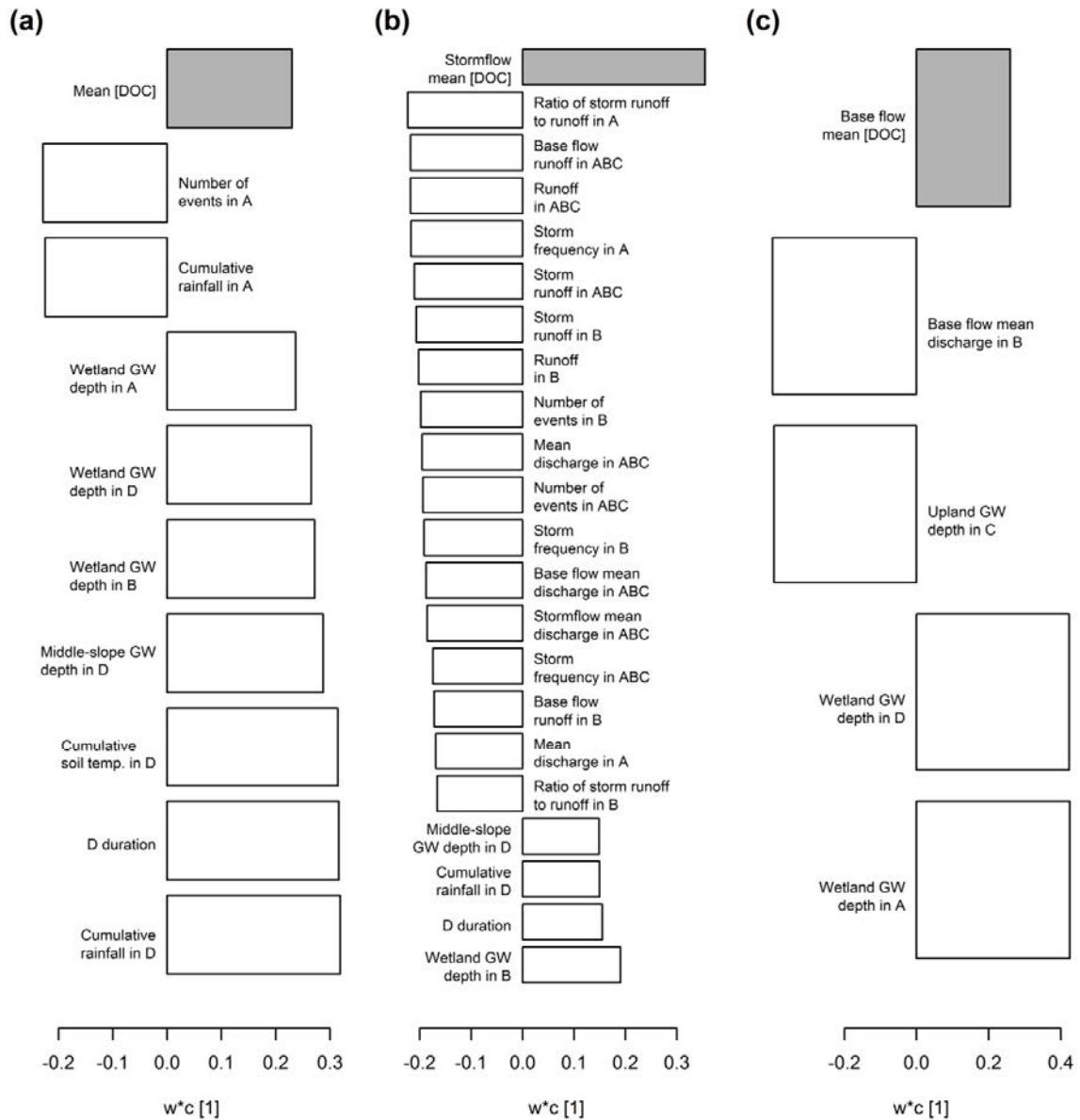


Figure II-6. PLS weight plot for the most important variables (variable importance in projection >1) selected through backward variable selection in partial least square regression for two-component models. The models explain **(a)** mean annual DOC concentration: $R^2Y = 0.90$, $Q^2Y = 0.66$, 9 of 23 variables remained important; **(b)** stormflow mean annual DOC concentration: $R^2Y = 0.87$, $Q^2Y = 0.48$, 21 of 37 variables remained important; **(c)** base flow mean annual DOC concentration: $R^2Y = 0.93$, $Q^2Y = 0.80$, 4 of 7 variables remained important. Variables to explain and explanatory variables are showed with grey bars and white bars, respectively. D: drought; A: rewetting; B: high flow; C: recession; DOC: dissolved organic carbon; GW: groundwater table.

However, the PLSRs run to explain interannual variations in mean annual DOC concentrations selected additional controlling factors (Figure II-6). The PLSRs sufficiently predicted the mean annual concentration calculated for the entire water year (stormflow + base flow; $Q^2Y = 0.66$; Figure II-6a). Duration and intensity of seasons D and wetness of seasons A and B were the main controlling factors selected by this PLSR ($VIP > 1$). Duration and intensity of seasons D were expressed by five highly correlated variables ($|r| > 0.72$, $p < 0.01$) that all positively controlled the mean annual concentration. Three out of the five variables were linked to the length of season D (i.e., cumulative

soil temperatures, cumulative rainfall and duration), while the two others were linked to the drawdown of groundwater in season D (mean groundwater depths in middle-slope and wetland domains). The length of the season D was positively correlated with the drawdown of the water table within this season ($r = 0.83$, $p < 0.001$). The positive relationship between the mean groundwater depth expressed in meter below surface and annual mean DOC concentration (Figure II-6a) was consistent with an increase in concentrations due to seasonal drought. Therefore, both rainfall and number of events in season A lowered the mean concentration while the mean groundwater depth increased it, which was consistent with a general negative impact of wetness on mean annual DOC concentrations in season A. The mean groundwater depth in the wetland domain in season B, though barely variable from year-to-year ($SD = 0.027$ m), increased the mean annual DOC concentrations.

The PLSRs sufficiently predicted interannual variations in stormflow mean DOC concentrations ($Q^2Y = 0.48$; Figure II-6b). The wetness in seasons A, B, or ABC together expressed by variables such as storm frequency, runoff or mean discharge lowered stormflow mean annual DOC concentrations. The selected variables related to wet conditions in season A were highly correlated with each other ($|r| > 0.76$, $p < 0.01$) but did not correlate much with other indices of wetness conditions ($|r|$ ranging from 0.14 to 0.66). Among the variables linked to season B or to the entire wet season (i.e., ABC), wetland groundwater depth in B was the only one that was not correlated with the others ($|r| < 0.49$). The length and intensity of the season D expressed as D duration and middle-slope groundwater depth in D, respectively, positively influenced stormflow mean DOC concentration.

The PLSRs sufficiently predicted interannual variations in base flow mean DOC concentrations ($Q^2Y = 0.80$; Figure II-6c). Among the variables selected, drawdown of groundwater in the wetland domain during seasons D and A increased mean concentration, while base flow mean discharge in season B lowered it. Surprisingly, mean groundwater depth in the upland domain in season C is negatively correlated with mean groundwater depth in the wetland domain in season A ($r = -0.86$, $p < 0.001$) and negatively affected base flow mean annual DOC concentration.

From the factors indicated by each PLSR, FSRs were performed to model variations in mean annual DOC concentration for each flow-type (stormflow + base flow, stormflow, base flow; Figure II-7 and supporting information Figure II-12). Duration of season D and groundwater depth in the wetland domain in seasons A and B, which were three independent variables ($|r| < 0.53$ and $p > 0.1$), explained 76, 9, and 3%, respectively, of the variance in annual mean DOC concentrations ($r^2 = 0.88$, $p < 0.001$; Figure II-7a). Runoff in the wet period (i.e., ABC) and groundwater depth in the middle-slope domain in season D explained 31 and 19%, respectively, of the variance in stormflow mean DOC concentrations ($r^2 = 0.5$, $p < 0.05$; Figure II-7b). Groundwater depth in upland soils in season C, base flow mean discharge in season B, and groundwater depth in the wetland domain in season D

explained 42, 31, and 15%, respectively, of the variance in base flow mean DOC concentrations ($r = 0.88$, $p < 0.01$; supporting information Figure II-12).

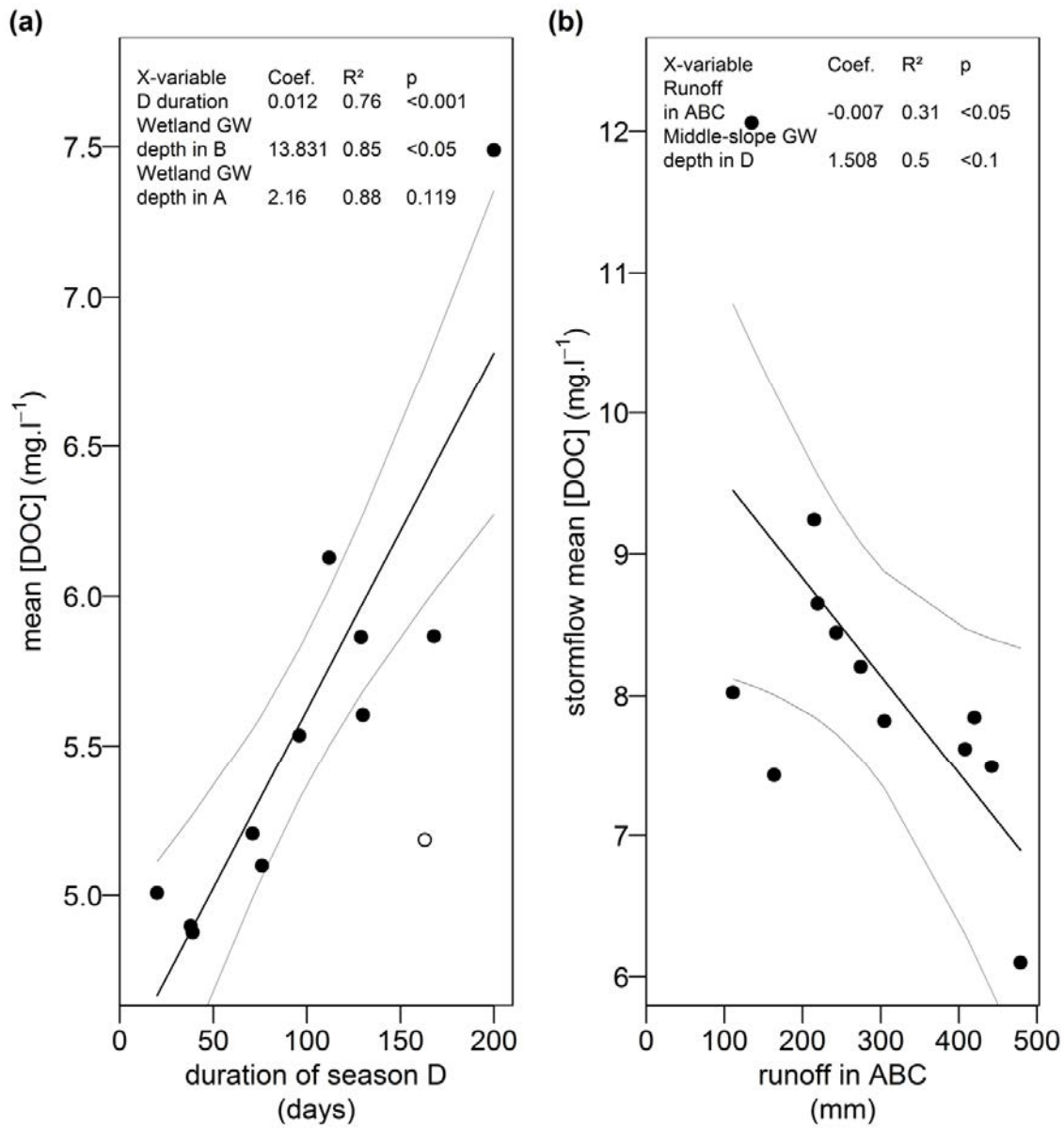


Figure II-7. Linear regressions that explain the annual mean dissolved organic carbon (DOC) concentrations.

(a) Simple linear regression (SLR) between duration of season D and mean annual DOC concentration ($n = 11$). The unfilled circle represents values obtained in water year 2005–2006, which were not included in SLR and multiple linear regression (MLR) due to a lack of season A that year. **(b)** Simple linear regression between runoff in seasons ABC and mean annual DOC concentration during storm events ($n = 12$). Results for the forward stepwise regression are detailed at the top of the graphs. Thin lines represent the 95% confidence interval for each SLR. D: drought; A: rewetting; B: high flow; C: recession; DOC: dissolved organic carbon; GW: groundwater table.

4 Discussion

4.1 Linkage Between Mobilization of Limited and Unlimited DOC Sources and Stream DOC Dynamics

Previous studies suggest that DOM transferred to the stream originates from different terrestrial sources that derived either from different production mechanisms or from different locations. Then, microbial-derived and upland DOC sources are depleted after rewetting of the wetland and upland domains, respectively, while a quasi-infinite riparian DOC source is mobilized throughout the water year (Morel *et al.*, 2009; Sanderman *et al.*, 2009; Lambert *et al.*, 2013). The seasonal dynamics of daily stream DOC concentrations reported over 13 water years in this study are consistent with this assessment.

The rapid decrease in stormflow and base flow stream DOC concentrations observed each year in season A followed by a rise in groundwater in the uppermost horizon of wetland soils confirmed the existence of an initial supply-limited DOC pool. Mehring *et al.* (2013) reported similar results in the Suwanee River Basin and suggested that the increase in groundwater level (i.e., decrease in groundwater depth) could rapidly flush a highly labile DOC pool with a low density of aromatic moieties. Lambert *et al.* (2013) also identified from specific ultraviolet absorbance (SUVA) measurements in wetland soils of the Kervidy-Naizin watershed that the DOC quickly flushed at the beginning of the water year was poorly aromatic. Therefore, they suggested that this pool could have been built up during the dry season from microbial biomass decayed due to drought, according to the results of Christ and David (1996). However, this first increase in poorly aromatic DOM could also be due to products of SOM decomposition-mineralization occurring during wet-dry cycles (Chow *et al.*, 2006), or to previously sequestered carbon made available by soil-structure disruption caused by wet-dry cycles (Lundquist *et al.*, 1999). Since the riparian margins of the Kervidy-Naizin watershed are mostly tree-filled and these areas only are connected to the stream when watershed soils are rewetted, another explanation could be a DOC input from leaf litter accumulated in the streambed and on stream banks, as reported for forested watersheds (e.g., Singh *et al.*, 2014b). The increase in both stormflow and base flow stream DOC concentrations observed between the end of season A and beginning of season B (Figure II-5a) corresponds to transfer of an upland DOC source as a consequence of increased groundwater level in upland soils that connect it to the stream. The continuous decrease in concentrations for both flow types during season B confirms the limited supply of this upland DOC source, as demonstrated by Lambert *et al.* (2013, 2014). However, the production mechanisms of DOM transferred from the arable upland soils remain largely unknown. The DOM characterization from SUVA and molecular biomarkers suggests that the DOM preferentially mobilized from Kervidy-Naizin upland soils would have a composition poorly aromatic and mostly microbial-derived (Lambert *et al.*, 2013; Jeanneau *et al.*, 2014). Although these results are

consistent with findings from larger scale studies on stream DOM composition in agricultural watersheds (e.g., Wilson and Xenopoulos, 2009), further investigations on the composition and the kinetics of this DOM transferred from cultivated upland soils are needed. This study does not distinguish the processes involved in the production of DOM within watershed soils, but our findings suggest that longer dry season increases the DOC pools, by affecting one or several of these processes (Figure II-8, season A).

Furthermore, higher decrease in DOC concentrations for stormflow compared to base flow (Figure II-5a) does not necessarily imply a quicker depletion or a more limited supply of the DOC sources connected to the stream during storm events. The DOC sources preferentially mobilized during storm events (i.e., organomineral soil horizon) were more concentrated than the DOC sources mobilized in base flow (i.e., mineral soil horizons) (Morel *et al.*, 2009; Lambert *et al.*, 2011). A similar rate of DOC depletion in both DOC sources can lead to the dynamics we observed (Figure II-5a). Further research is required to confirm this assumption. Our findings so far emphasize that this export and depletion of DOC pools increases with runoff in wetter years (Figure II-8, season B).

The convergence of stormflow and base flow concentrations during each season B and the decreasing base flow concentrations towards the same value of ca. 2–3 mg C.l⁻¹ are two observations supporting the existence of two different DOC sources mobilized in season B. After depletion of the upland DOC as detailed above, the wetland domain acts as a unique source of DOC, more stable and chemically recalcitrant (Sanderman *et al.*, 2009; Lambert *et al.*, 2013). Since the connection between riparian wetland soils and the stream lasts from season A to the end of the water year, this source appears as quasi-infinite, as estimated by Morel *et al.* (2009). Our findings suggest that this DOC pool will be more depleted after wetter seasons A and B than in dryer years (Figure II-8, season C).

The conceptual model validated with 13 years of data seems reliable for describing consistent intra-annual patterns of stream DOC concentrations for small, shallow-groundwater watersheds in which hydrological behavior is dominated by seasonal dynamics of groundwater level along the hillslope. Further works in this watershed and in watersheds with similar functioning are required to test and refine this model.

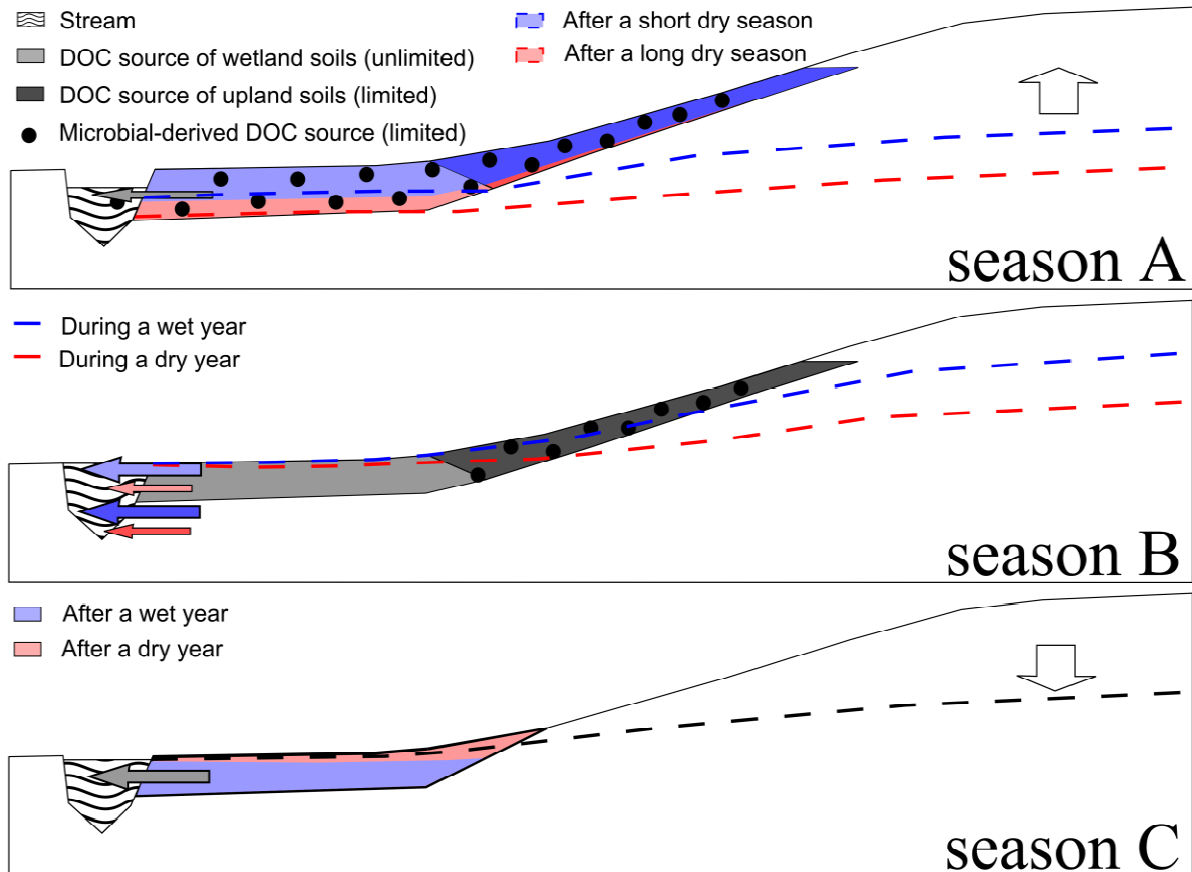


Figure II-8. Conceptual diagram of the mobilization of dissolved organic carbon (DOC) pools during the water year. White arrows show groundwater dynamics. Light and dark arrows show the main DOC transfer of riparian-originated and hillslope-originated DOC, respectively, during the water year. The interannual differences are shown in blue and red.

4.2 Seasonal Factors Controlling Annual Stream DOC Exports

Despite a consistent intra-annual pattern of stream DOC concentrations controlled by DOC source characteristics and groundwater dynamics, DOC exports (fluxes and concentrations) remained variable from year-to-year and were assumed to be controlled by hydro-climatic variables. This study showed that seasonal drought conditions have a positive effect on mean annual DOC concentrations whereas rainfall during seasons A and B has a negative effect. Still, drought-related factors appear to be more important based on the regression analyses.

Annual DOC flux averaged $1766 \pm 931 \text{ kg C.km}^{-2}.\text{yr}^{-1}$, which lies within the range of $770\text{--}10,340 \text{ kg C.km}^{-2}.\text{yr}^{-1}$ reported by Hope *et al.* (1997) for 85 British rivers during 1993. The large interannual variability observed here is common for small upland watersheds, as demonstrated by Alvarez-Cobelas *et al.* (2012) when comparing DOC fluxes for a wide range of watershed sizes. Our study demonstrates that runoff is the primary driver of DOC flux in watersheds and thus confirmed many previous studies (e.g., Mulholland, 2003; Royer and David, 2005; Perdrial *et al.*, 2014). The lack of relevant control from other hydro-climatic variables is consistent with results of Worrall and Burt

(2008), who showed that extreme temperatures did not significantly influence DOC flux. The high dependence of DOC fluxes on water fluxes in a single watershed emphasizes that a given watershed cannot be characterized simply by a specific DOC flux. Several years of data that encompass variations in water fluxes seem necessary to properly evaluate the actual DOC export capacity of a watershed. Without such a record period, the annual mean DOC concentration, which appears more stable for interannual considerations, is a reliable characteristic to describe the DOC export capacity of a watershed.

Annual flow-weighted mean DOC concentration calculated over 13 water years for the Kervidy-Naizin watershed (5.5 ± 0.7 mg C.l⁻¹) lies in the range of 3.4-10.6 mg C.l⁻¹ reported by Eimers *et al.* (2008) for seven forested watersheds located at the southern limit of the Boreal ecozone. However, it is greater than the 3.1-3.9 mg C.l⁻¹ range reported by Royer and David (2005) for streams draining agricultural watersheds in Illinois, U.S., probably because these watersheds have few wetlands and few soils with high SOM contents (Aitkenhead *et al.*, 1999; Wohlfart *et al.*, 2012). This study demonstrated that among hydro-climatic variables, seasonal drought conditions mainly increased annual mean DOC concentrations, while runoff in seasons A and B decreased them, regardless of the flow-type considered.

The control of mean annual DOC concentrations by antecedent seasonal drought supports previous findings. Although performed in ecosystems as different as blackwater rivers in the Suwannee River basin, U.S. (Mehring *et al.*, 2013) and Estonian rivers (Parn and Mander, 2012), studies have shown that longer antecedent drought led to higher stream DOC concentrations. The present study demonstrated that in addition to the length of the dry season, the magnitude of the groundwater drawdown controlled mean annual DOC concentrations. Since both variables impact all watershed soils, these results suggest that an increase in the volume of unsaturated soils in the watershed and an increase in duration of these unsaturated conditions increase production and accumulation of DOC within soils, as stated in the conceptual model. Therefore, as each DOC source progressively connects to the stream, a higher amount of previously accumulated solutes can be flushed into the stream during wet seasons. Hence, as indicated for stream DOC dynamics at the event scale (Burns, 2005), the DOC accumulation that occurs along with DOC production in unsaturated soils seems critical for studying stream DOC concentrations at the annual scale. These findings obtained in a temperate watershed are similar to those of Mehring *et al.* (2013) and Parn and Mander (2012) and of studies performed in a boreal ecosystem (Agren *et al.*, 2010; Haei *et al.*, 2010), where longer and colder winters result in higher soil and stream DOC concentrations during the subsequent snowmelt. Although production processes can differ between these ecosystems, the duration of seasons with low water flows and DOC exports seems a critical factor controlling mean stream DOC concentrations recorded during subsequent seasons of high water flow.

Greater connection between soils and higher base flow discharges during wet seasons can offset effects of the antecedent dry season by decreasing mean annual DOC concentration. Although this agrees with previous studies showing stream discharge or antecedent water export to be factors negatively controlling mean DOC concentrations (Agren *et al.*, 2010; Mehring *et al.*, 2013), it challenges the concept that concentrations increase when connectivity between sources and the stream increases (Laudon *et al.*, 2011). Three mechanisms could explain the decrease in mean DOC concentrations despite high groundwater levels, high base flow discharges and high water export: (i) more efficient flushing in wet years than dry years and less time to rebuild DOC stores between events (Inamdar *et al.*, 2008; Turgeon and Courchesne, 2008), (ii) shorter water transit times due to higher hydraulic gradients during wet years that decrease diffusion of DOC between micro- and macro-pores in the saturated topsoil of the wetland domain (Kalbitz *et al.*, 2000), and (iii) an increase in overland flow or a change in flow partitioning within the soil profile in the saturated downslope area that dilutes streamflow more in wet years than dry years (Laudon *et al.*, 2011).

In summary, two antagonistic processes determined by groundwater dynamics control the annual pattern of stream DOC concentrations during the hydrological year: (i) DOC production-accumulation in soil during the dry season and (ii) dilution-depletion of these sources when DOC is transferred to the stream during wet seasons. These results seem relevant for watersheds in which the complex interactions between subsurface flow and groundwater dynamics dominate hydrological processes, which is a common feature shared by many well-vegetated temperate watersheds developed on fractured and weathered bedrocks (e.g., Beven, 2006; van Verseveld *et al.*, 2009; Gabrielli *et al.*, 2012).

4.3 Implications for the Study of Interannual Variations in Stream DOC Concentrations

Similar results reported for contrasting watersheds (Agren *et al.*, 2010; Mehring *et al.*, 2013) and in this study highlight the ability of wet seasons to mitigate, through dilution-depletion, the production-accumulation of DOC occurring in soils during seasons with reduced water export due to dry or freezing conditions. Thus, interannual variations in the antagonistic processes that occur within a year are controlled by hydroclimatic variables, with effects that can be approximated from groundwater level dynamics. Owing to these processes, high interannual variability in dry and wet season features led to low interannual variability in stream DOC concentrations in the Kervidy-Naizin watershed. For instance, the combination of extreme drying conditions in summer 2003 with relatively high runoff in water year 2003–2004 led to smaller annual mean concentrations than in 2011–2012, when the long dry season in 2011 was combined with low water runoff. Superimposed on the presence of a quasi-infinite DOC source in the wetland domain (Morel *et al.*, 2009), these antagonistic processes could explain the year-to-year resilience of the response of stream DOC to

climatic variations reported for this watershed. However, computer simulations of this watershed by Salmon-Monviola *et al.* (2013), based on future climate projections, predicted that spring and summer groundwater recharge and annual discharge will decrease between 1961 and 2099. Combined with these predictions, our results may indicate that mean annual DOC concentrations will increase in the future.

Long-term changes in temperature, hydrology, acid deposition, land use, nitrogen and CO₂ enrichment have been suggested as possible drivers of increasing trends in DOC concentrations reported in freshwaters over the last three decades in the Northern Hemisphere (Freeman *et al.*, 2001; Evans *et al.*, 2005; Jarde *et al.*, 2007; Erlandsson *et al.*, 2008). However, many rivers and lakes show no significant increasing trends or even show significant decreasing trends (Monteith *et al.*, 2007; Worrall and Burt, 2007), and divergent trends are reported for nearby watersheds. Results of this study, along with those of previous studies showing long-term trends in stream DOC concentrations (Erlandsson *et al.*, 2008; Parn and Mander, 2012; Mehring *et al.*, 2013), highlight that intra-annual antagonistic processes and an unlimited riparian DOC source can mitigate or even obscure global changes. Noticeably, changes in environmental conditions could also alter production and chemistry of DOC in riparian areas which could result in a change in the baseline DOC concentrations. The specific results reported here highlight the need to consider seasonal hydro-climatic changes within years and from year-to-year by using proxies that describe watershed functioning.

5 Conclusions

Antagonistic mechanisms of production-accumulation and dilution-depletion in the DOC pools of watershed soils limit the solute dynamics (Burns, 2005). As a driver of the connection between the stream and DOC sources, the groundwater dynamics in response to climatic factors can control both these mechanisms.

From the study of interannual changes in seasonal hydro-climate variables and stream DOC dynamics over 13 years of daily monitoring in a small, shallow groundwater-dominated watershed, we showed that (i) intra-annual patterns are similar across years and are controlled by DOC source characteristics and groundwater dynamics and (ii) dry season characteristics determine the variation of mean annual DOC concentrations while annual runoff determines the annual flux.

These findings highlight the relevance of considering the seasonal dynamics of hydrological connectivity within the watershed (e.g., in this case via groundwater levels) when studying the annual DOC transfers. Finally, intra-annual antagonistic processes combined with an unlimited DOC

supply in riparian wetland soils could explain the mitigated response of stream DOC concentrations to global changes and climatic variations reported in some watersheds.

The model proposed from our findings call for further investigations using source tracking tools (i.e., fluorescence, stable isotopes and molecular biomarkers) to characterize the temporal dynamics of DOM sources.

6 Supporting Information

Contents of this file

Figures II-9 to II-12

Introduction

These figures present the method of variable selection used in the study and the results of partial least square regressions and forward stepwise regression (FSR) for annual dissolved organic carbon (DOC) fluxes (stormflow + base flow, stormflow, and base flow) and from FSR for base flow mean DOC concentrations. Results were obtained according to the methods described in the associated article.

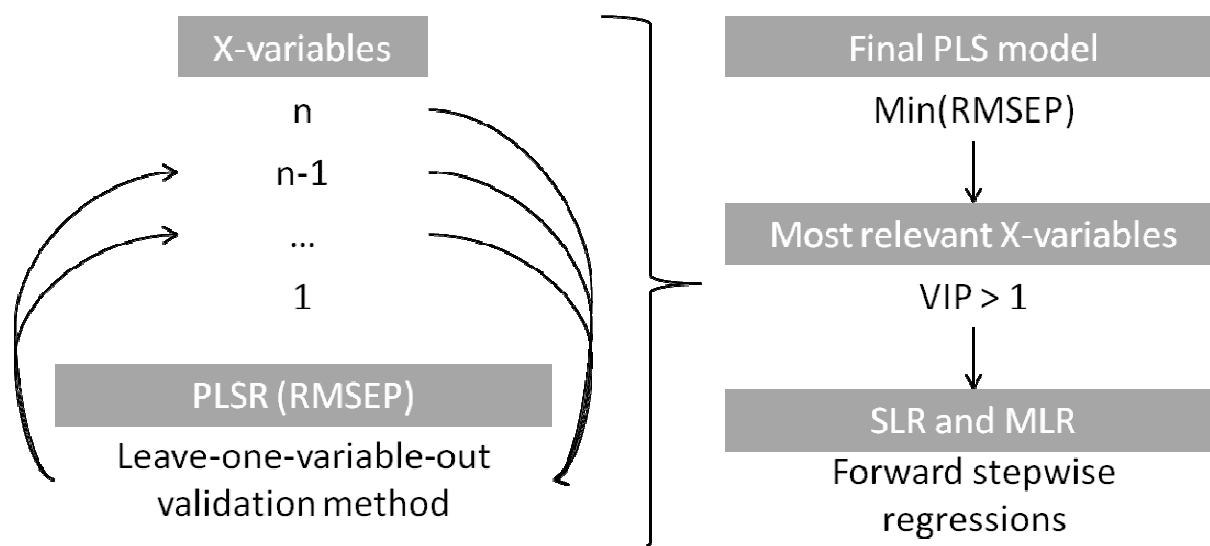


Figure II-9. The variable-selection procedure.

This procedure includes the backward variable selection in partial least square regression (PLSR; left). Text below gray boxes describes the selection criterion used. RMSEP: root mean squared error of prediction; VIP: variable importance in projection; SLR: simple linear regression; MLR: multiple linear regression.

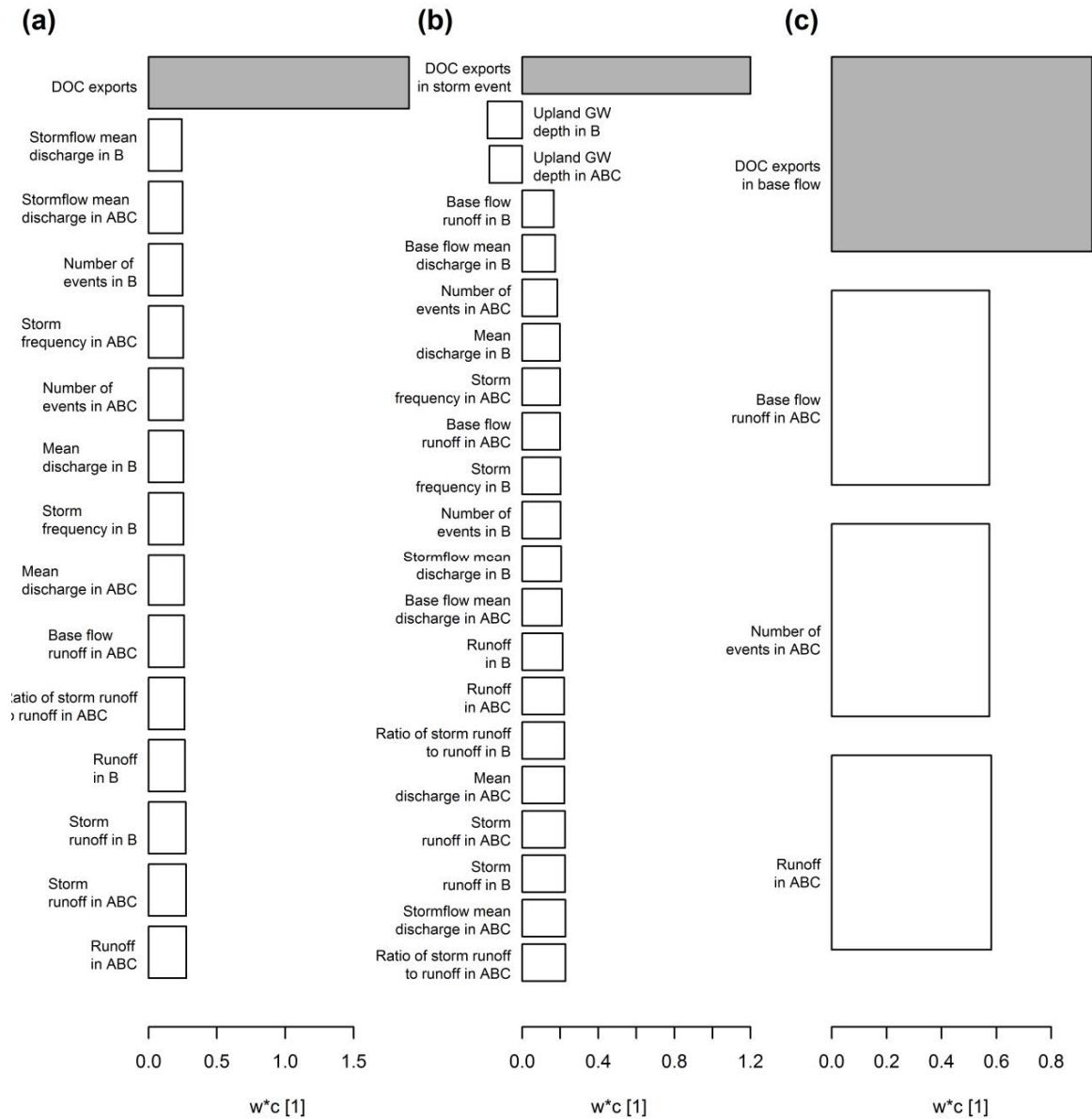


Figure II-10. PLS weight plot for the most important variables (variable importance in projection (VIP) > 1) selected through backward variable selection in partial least square regression (BVSPLS) for two-component models. The models explain **(a)** annual dissolved organic carbon (DOC) exports: $R^2Y = 0.99$ and $Q^2Y = 0.98$, 14 of 17 variables remained important; **(b)** annual DOC exports in storm events: $R^2Y = 0.99$ and $Q^2Y = 0.98$, 20 of 36 variables remained important; **(c)** annual DOC exports in base flow: $R^2Y = 0.96$ and $Q^2Y = 0.92$, 3 of 3 variables remained important. Variables to explain and explanatory variables are showed with grey bars and white bars, respectively. D: drought; A: rewetted; B: high flow; C: recession; DOC: dissolved organic carbon; GW: groundwater table.

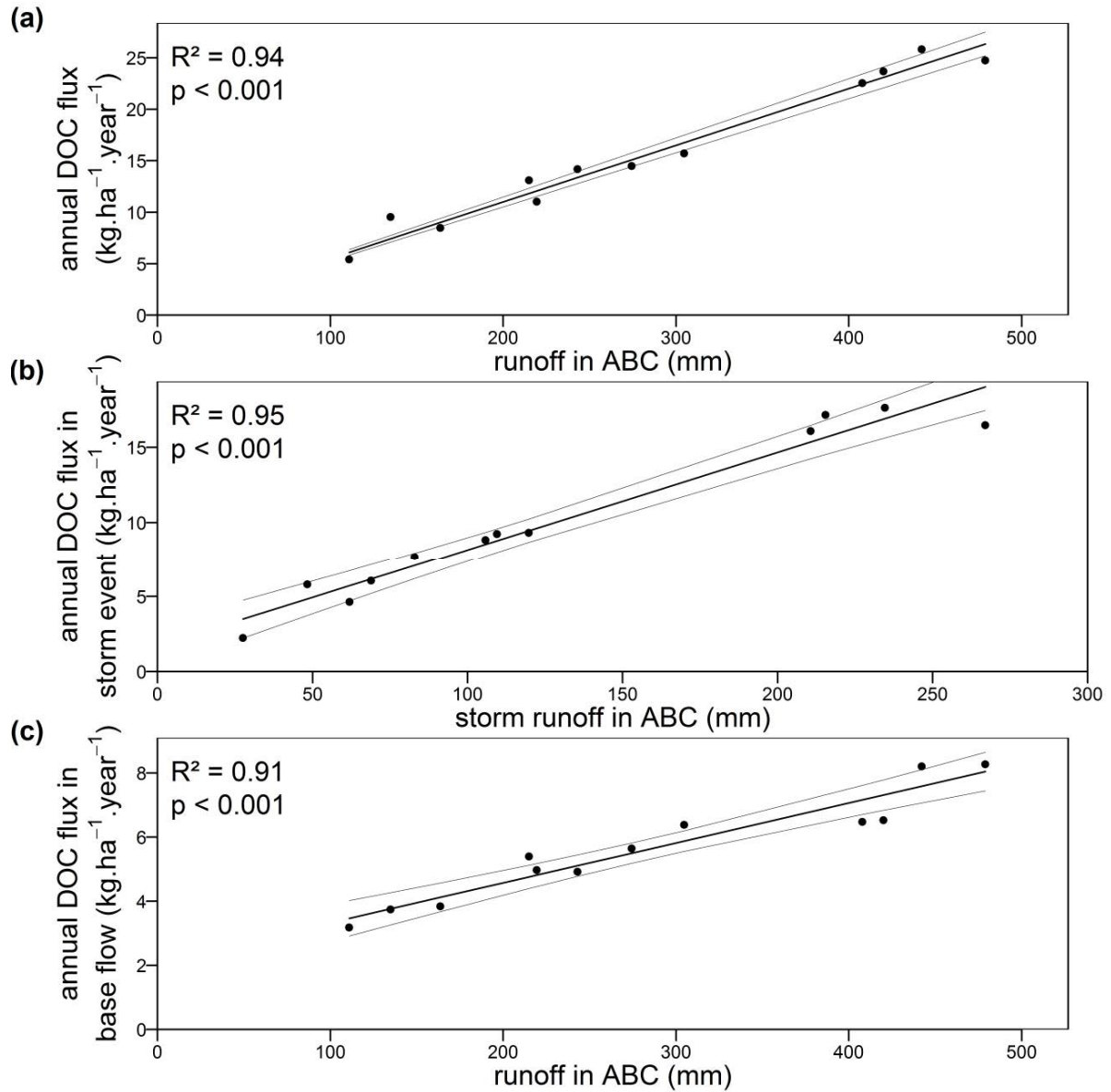


Figure II-11. Linear regressions that explain annual dissolved organic carbon (DOC) fluxes.

(a) Simple linear regression between annual dissolved organic carbon (DOC) exports and annual runoff. **(b)** Simple linear regression between annual dissolved organic carbon (DOC) exports during a storm event and annual runoff during a storm event. **(c)** Simple linear regression between annual dissolved organic carbon (DOC) exports in base flow and annual runoff in base flow. Thin lines represent the 95% confidence interval for the regression.

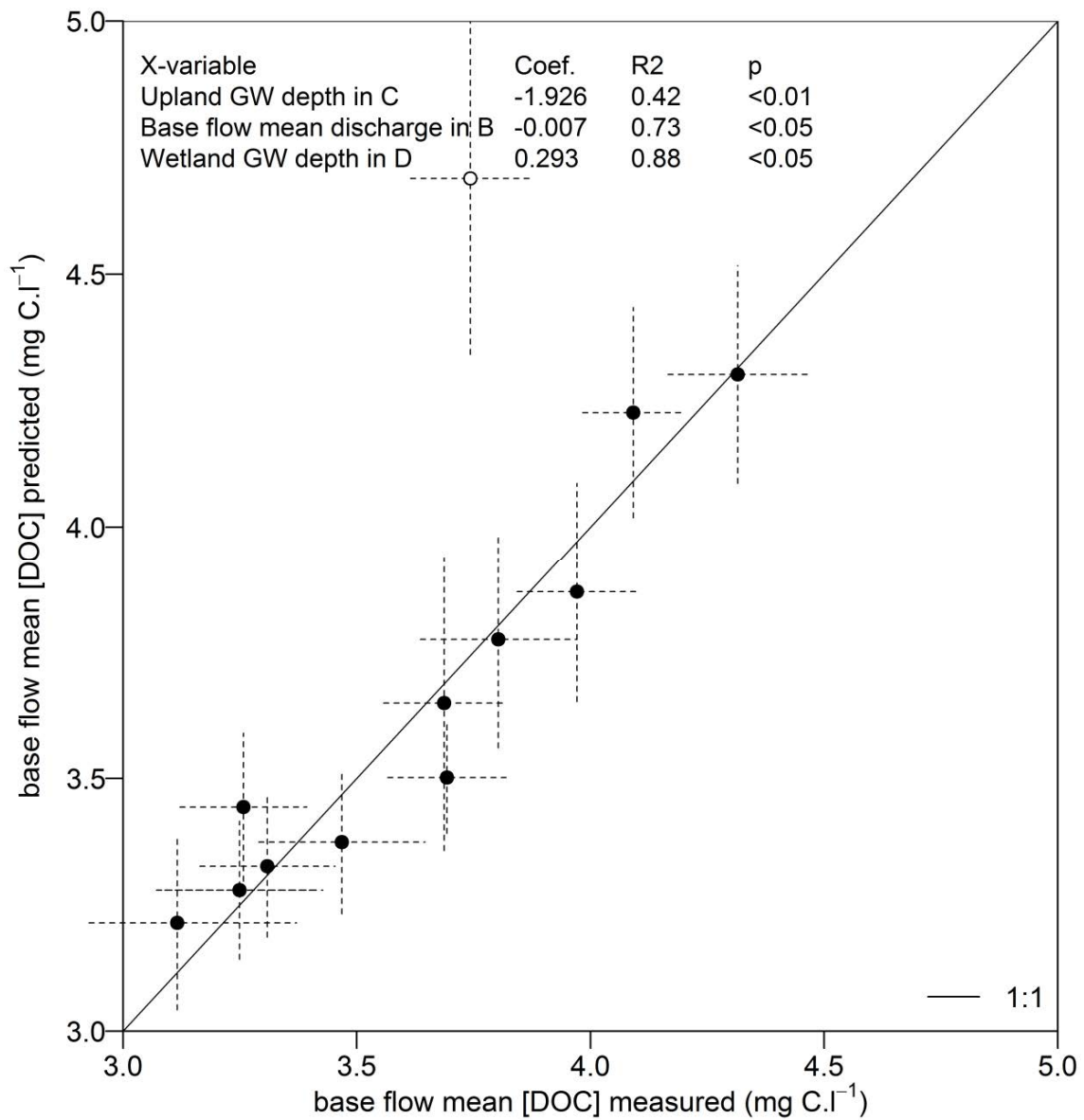


Figure II-12. Annual means of base flow DOC concentrations modeled by multiple linear regression (MLR). Dashed segments represent ± 1 standard deviation for measured concentrations and 95% confidence intervals for predicted concentrations. The unfilled circle represents values obtained in water year 2005–2006, which were not included in simple linear regressions and MLR due to a lack of season A that year. Details of the forward stepwise regression are shown at the top of the graph. GW: groundwater table.

III. Facteurs de contrôle de la composition des MOD des sols et des rivières

L'état de l'art rappelait le rôle que jouaient les équilibres existant dans les sols entre processus de formation et de transfert sur les dynamiques des matières organiques dissoutes (MOD) à l'exutoire. Le second chapitre a identifié les principaux facteurs hydro-climatiques de contrôle des variations intra- et interannuelles des descripteurs des exportations des MOD (concentrations et flux). La saison D est dominée par les processus de production (ou formation) qui contrôlent positivement la concentration moyenne de l'année suivante, tandis que la saison B est dominée par les processus d'exportation qui contrôlent négativement la concentration moyenne annuelle. Globalement, la concentration en MOD diminue au cours de l'année hydrologique. La remontée saisonnière de la nappe dans les sols de versant provoque une brève augmentation des concentrations dans la rivière. Chaque année, les périodes d'inter-cruie comme les périodes de crues présentent une dynamique intra-annuelle décroissante des concentrations dans la rivière. Les écoulements à l'origine de ces régimes hydrologiques sont principalement superficiels (surface) pendant les crues tandis qu'ils sont plus profonds (subsurface et profond) en période d'inter-cruie. Les sources de MOD mobilisées par ces différents écoulements voient donc leurs stocks de MOD diminuer au cours de l'année hydrologique. Réalisé à partir de l'étude des dynamiques des concentrations du cours d'eau, ce constat demande à être confirmé. Un suivi conjoint des dynamiques temporelles de la composition des MOD fluorescentes dans des sols hydromorphes soumis à différents usages et dans la rivière est réalisé. Ce suivi a pour objectif d'identifier les sources contribuant aux exportations de MOD vers la rivière et de déterminer les variations temporelles de leur contribution. Le second objectif de cette thèse, peut se décomposer en trois sous-questions :

- La spectroscopie de fluorescence permet-elle l'identification de différentes sources de MOD dans ce bassin agricole ?
- Existe-t-il des dynamiques contrastées de composition et de concentrations des sources de MOD ?
- Comment ces sources contribuent-elles aux exportations de MOD au cours de l'année hydrologique et des différentes phases de fonctionnement du bassin versant ?

Ce chapitre est un article en préparation pour soumission au journal *Agriculture, Ecosystems & Environment*. Le modèle PARAFAC présenté dans ce chapitre résulte d'une mobilité de 3 mois (janvier à avril 2015) à l'Université du Delaware (USA) et d'une collaboration avec l'équipe de recherche en hydrologie du professeur S. Inamdar.

Agricultural land management and hydrology control the DOM composition of soil and stream waters in a headwater catchment

Humbert G.^{1,2,3}, Parr T.⁴, Jeanneau L.⁵, Dupas R.^{1,2,3}, Inamdar S.⁴, Viaud V.^{1,2}, Akkal-Corfini N.^{1,2}, Gruau G.⁵, Pierson-Wickmann A-C.^{3,5}, Denis M.^{3,5}, Durand P.^{1,2}, and Jaffrézic A.^{1,2,3}

¹ INRA, UMR1069 Sol Agro et hydrosystème Spatialisation, Rennes, France

² Agrocampus Ouest, UMR1069, Rennes, France

³ Université européenne de Bretagne, Bretagne, France

⁴ Plant and Soil Sciences, University of Delaware, Newark, Delaware, USA

⁵ OSUR, UMR 6118 Géosciences Rennes, Campus de Beaulieu, Rennes, France

Résumé : La concentration et le degré de décomposition des matières organiques (MO) des sols influencent la persistance des MOD d'origine terrestre dans les écosystèmes aquatiques. En contrôlant l'occupation du sol et en perturbant le turnover des MO, l'agriculture contrôle la quantité et la qualité des MOD des sols. La modification des chemins d'écoulement de l'eau contrôle leur transport vers les écosystèmes aquatiques. Pour comprendre les impacts de l'agriculture (occupation du sol et épandage d'effluents d'élevage) et de l'hydrologie sur la concentration et la composition des MOD des sols et des eaux, nous avons mesuré sur une année les concentrations, l'absorbance UV-Vis, et la fluorescence de ces solutions. L'eau des sols a été prélevée toutes les semaines ou toutes les 2 semaines dans le premier mètre de sol, dans des zones hydromorphes soumis à différentes occupations du sol (culture, prairie, bois). Les eaux de rivière ont été prélevées à l'exutoire du bassin versant simultanément et pendant 8 crues à plus haute fréquence. Nous montrons que les pratiques agricoles et l'hydrologie modifient différemment la composition des MOD des eaux de sols et de rivières. Les sols arables sont enrichis en composés organiques *protein-like* et dérivés de l'activité microbienne par rapport aux sols sous couverts herbacés et forestiers. Les crues survenant après les épandages printaniers sont des périodes critiques de transfert à l'exutoire de composés organiques dégradés provenant des lisiers de porc. La circulation de l'eau dans les sols du bassin affecte différemment leurs MOD. Les MOD dégradées présentant peu de groupements aromatiques sont préférentiellement transférées. A l'inverse, le confinement de l'eau dans les sols de zones humides, favorable à la dissolution des oxy-hydroxides de fer lors de l'instauration de conditions réductrices augmentent l'abondance des MOD aromatiques. Ce travail soulève la question du devenir de ces MOD d'origine agricole dans les écosystèmes aquatiques à l'aval.

Mots-clés : matières organiques dissoutes, composantes PARAFAC, occupation du sol, épandage d'effluents d'élevage, fluctuations de la nappe, sols cultivés

Éléments clés :

- Les pratiques agricoles augmentent les MOD microbiennes des sols
- Les composés microbiens sont préférentiellement lessivés
- En interaction avec l'hydrologie, l'agriculture impacte la composition des MOD de la rivière

Abstract: Persistence of terrestrial DOM in aquatic ecosystems is influenced by both the concentration of organic matter (OM) at the source and its degree of decomposition. Agriculture controls DOM quantity and quality in soils by affecting land use and OM turnover while hydrologic connectivity controls its transport to stream ecosystems. To understand the impacts of agriculture (land use and animal manure application) and hydrology on the DOM concentration and composition of soil and stream water, we assessed elemental concentrations, UV-Vis absorbance, and fluorescence over one water year. Soil waters were sampled on a weekly to 2-weekly basis within the first meter of hydromorphic soils under contrasted land uses (woodland, grassland, or cropland). Stream water was sampled at the outlet of the catchment in the same time and during 8 storm events at higher frequency. We found that agricultural land management and hydrology altered the DOM composition of soil and stream waters differently. Abundances of protein-like and microbial-processed DOM were higher in cropland soils. Storm events following animal manure spreading in spring functioned as hot moments for transporting manure-derived protein-like DOM to streams. DOM with fewer aromatic moieties was preferentially leached from catchment soils during periods of high water levels. Reducing conditions increased the abundances of aromatic DOM ($SUVA_{254}$) in riparian wetland soils and in stormflow. This research demonstrates that land management practices and hydrologic changes may alter the DOM exported from catchment soils with implications for its fate in downstream ecosystem.

Keywords: dissolved organic matter, PARAFAC components, land use, animal manure spreading, groundwater fluctuations, arable soil

Key Points:

- Agricultural practices increase microbial-derived DOM in soils
- Microbial compounds are preferentially leached from catchment soils
- In interaction with hydrology agriculture alter the DOM composition of stream waters

1 Introduction

In close-canopied headwater catchments, stream dissolved organic matter (DOM) originates mainly from terrestrial sources (e.g., Billett *et al.*, 2006; Morel *et al.*, 2009). As it is transported through aquatic ecosystems to the ocean it can impact function as a source of nutrients or energy. Within a catchment, seasonally and event-based changes in water flow paths control hydrologic connectivity and transport of DOM from different sources with different concentrations to the stream (e.g., Laudon *et al.*, 2011). At the same time, agricultural practices control the amount and quality of the DOM exported to streams by affecting the plant cover, the microbial turnover of organic matter (OM; particularly when animal manure is applied), and by introducing new subsurface flow paths (e.g., engineered drainage; Wilson and Xenopoulos, 2009; Dalzell *et al.*, 2011; Kindler *et al.*, 2011; Singh *et al.*, 2014a). Once in an aquatic ecosystem, the fate of terrestrial DOM is influenced by both the concentration of OM at the source and its degree of decomposition (Kothawala *et al.*, 2014; Marin-Spiotta *et al.*, 2014).

Agricultural practices affect the quality of DOM exported to streams (Stanley *et al.*, 2012). Exports of microbially-derived, aromatic DOM have been shown to increase with agricultural land use (Stedmon and Markager, 2005; Wilson and Xenopoulos, 2009; Williams *et al.*, 2010; Heinz *et al.*, 2015). However, the impact of agriculture on DOM complexity remains unclear. Graeber *et al.* (2012) found that DOM characterized by a low redox state and high structural complexity, in agricultural streams of north Germany, while findings of Wilson and Xenopoulos (2009) emphasized that the structural complexity of DOM decreases with increased cropland in Ontario, Canada. In addition to this baseline signature of DOM in agricultural catchments, manure-derived DOM can be transported to stream ecosystems during storm events. Works based on stream DOM quality performed after animal manure application have raised concerns that a significant fraction of the applied manure may be transported (Naden *et al.*, 2010; Singh *et al.*, 2014a). These DOM have been described as low aromatic with high protein fluorescence intensity (Baker, 2002) and high amounts of microbial biomass that enable to trace runoff water from manure-amended soils (Jaffrezic *et al.*, 2011). These studies revealed that DOM typically originating from animal manure impacted the runoff water during short periods following manure application (Naden *et al.*, 2010; Singh *et al.*, 2014a).

Soil waters from different land uses and catchment sources become connected to streams as the groundwater level rises, but their contribution to [DOC] may vary seasonally. Prior works highlighted that the wetland soils are the main sources of stream water DOM (e.g., Laudon *et al.*, 2004; Morel *et al.*, 2009). However wetland soils in shallow groundwater-dominated agricultural catchments are subject to a variety of land use. Lambert *et al.* (2013, 2014) revealed from stable isotopic analysis of DOC ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$) that DOM with specific signature of cropland soils (often maize) was depleted flowing through riparian wetland soils and reaching the stream after the rise of the

groundwater level in the cultivated hillslope. The depletion of DOM stored in hillslope soils is assumed to be responsible for the intra-annual dynamics of stream DOC concentrations (Humbert *et al.*, 2015), but DOM from hillslope soils has never been directly studied to validate this assumption. This study aims to fill this gap with a detailed mechanistic understanding of sources and transport mechanisms within agricultural catchments. Fluorescence has already been applied in forested catchment to characterize the changes in DOM sources composition and in stream DOM composition across seasons or during storm events (Inamdar *et al.*, 2011, 2012; Singh *et al.*, 2014b) and will be the tracer used for the purpose of this work.

We hypothesized that land use and management practices would interact with hydrology to impact DOM composition of soils and headwater streams. We tested these hypotheses by characterizing the quantity and quality of DOM from different sources and in the stream waters during different hydrologic conditions (base flow and stormflow) over the course of a year.

2 Materials and methods

2.1 Study catchment

The 4.9 km² Kervidy-Naizin headwater catchment is located in Brittany (western France; Figure III-1) and is drained by an intermittent 2nd order stream (Strahler, 1992). Elevation ranges from 93-135 m above sea level, with gentle slopes <5%. The catchment lies on impervious bedrock of Brioverian schists that are locally fractured. The climate is temperate oceanic, with annual rainfall and annual specific discharge averaging 845 mm.yr⁻¹ and 341 mm.yr⁻¹, respectively, from 2000 to 2014. The daily temperature averaged 11.2°C over the same period.

The groundwater is shallow in a 1-30 m thick layer of weathered schists material, with annual level variations below ground of 7 m in upland domains and ≤1 m in bottomland domains. Upland areas consisted of well-drained soils (Haplic Luvisols), while bottomland areas consist of hydromorphic soils (Epistagnic Haplic Luvisols and Epistagnic Haplic Albeluvisols) (Curmi *et al.*, 1998a; Food and Agriculture, 2006). 19.7% of the catchment topsoil (< 0.4 m depth) has hydromorphic characteristics (hereafter mentioned as hydromorphic domain or hydromorphic soils; Figure III-1). These soils surround the stream network and can be hydrologically connected to the stream. The organomineral layers are 30-40 cm deep in the cultivated hillslopes and decrease to about 20 cm deep in bottomland areas.

The hydromorphic domain is composed of grassland and trees buffer strips, while upland hydromorphic domains are arable crops and pastures. Therefore, cropland covers 54.6% of hydromorphic soils, while permanent grassland (i.e. permanent grassland and fallow lands) and

woodland cover 28.8%, and 7% of these soils, respectively. Furthermore 14.1% of hydromorphic soils are drained by pipes installed in 1970. Their functional status is unknown.

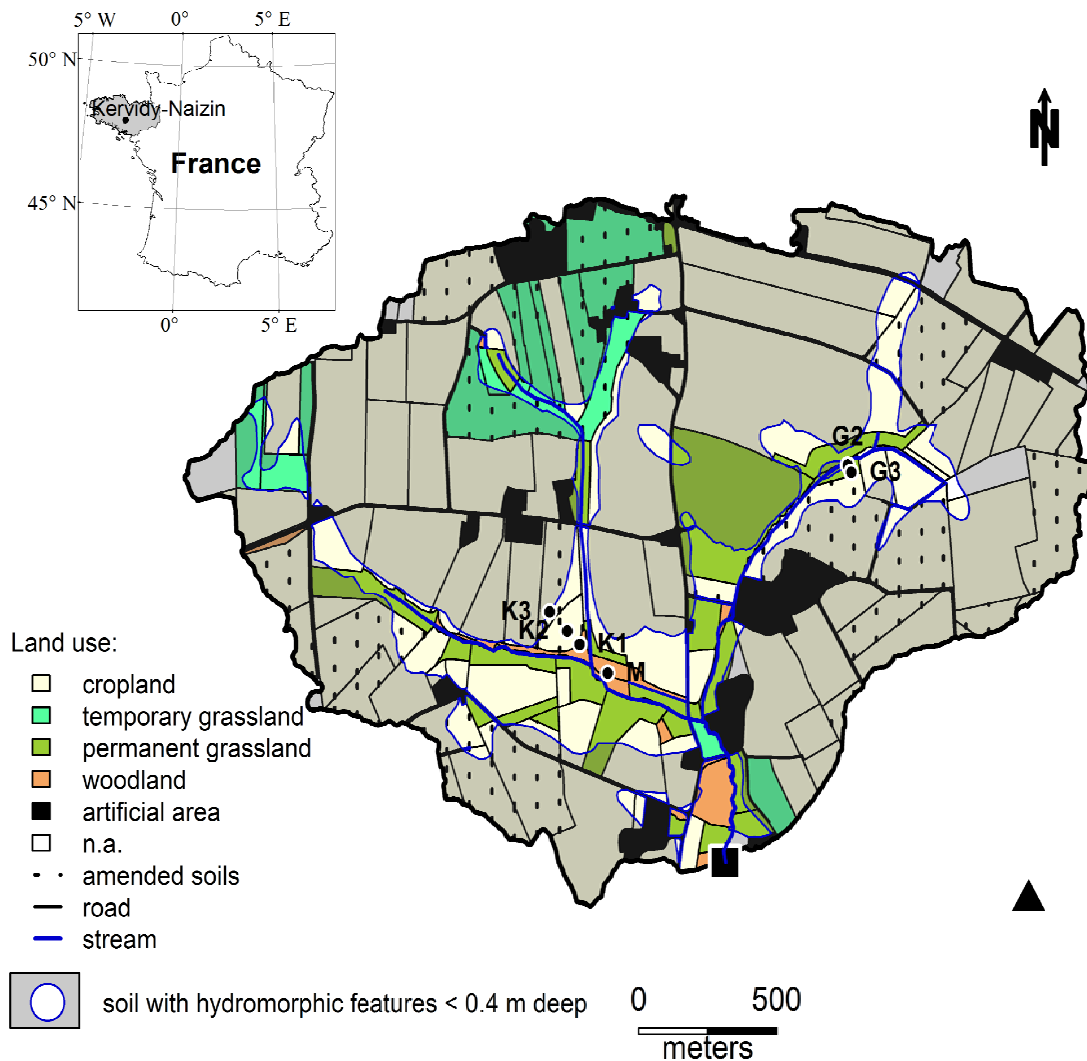


Figure III-1. Study catchment.

Location in France and in Brittany (gray area in inset map) and land use map of the Kervidy-Naizin catchment. Black dots show the sampling locations of soil water. The gauging station at the outlet of the watershed and the weather station are shown as a square and a triangle, respectively. The parcels amended with swine slurry just before the water year 2013-2014 or during this water year are marked with dotted shading lines. Soil with hydromorphic features <0.4 m deep are in the light area.

2.1.1 Sampling sites

We confined investigations to 6 sampling sites located in 3 different land use domain (grassland, woodland and cropland; Figure III-1). Sampling sites G2 and G3 were in a grassland buffer strip 51 m wide located downhill of arable soils. Its vegetation consisted of unfertilized herbaceous species (*Dactylisglomerata* and *Agrostiscanina*) and winter barley (*Hordeum vulgare*) was grown in the adjacent field during the study period (October2013–May 2014). Swine slurry was applied on this field on April 9, 2014. Sampling sites M and K1 were in woodland buffer strips ca. 64 m wide located downhill of arable soils. Their vegetation consisted of shrubs and trees (*Populusnegro*, *Salix caprea*,

Betula alba). The adjacent fields were left fallows during the study period, but maize (*Zea mays*) residues remained on the soil surface. Sampling sites K2 and K3 were in the arable soils uphill sampling site K1. Swine slurry was applied on this field on May 2, 2014. The soils were characterized close to sampling sites (Table III-1) from a composite of 7 soil cores sampled in the 0-5 cm horizon with a 75 mm diameter sampler. Soil samples were air dried, sieved to <2 mm and analyzed for granulometric fractions, organic carbon (C_{org}), total nitrogen (TN), phosphorus (P_2O_5), pH in water (pH), and total iron (Fe).

Table III-1. Soil horizon characteristics in 0-5 cm.

Clay: < 2 μm ; Silt: 2-50 μm ; Sand: 50-2000 μm ; C_{org}: organic carbon content; TN: total nitrogen; OM: organic matter content; Fe: total iron. Soil horizon of soil water sampling with zero-tension lysimeters are mentioned according to the World Reference Base for soil resources (Food and Agriculture, 2006). Number of zero-tension lysimeter set in each soil horizon is indicated in brackets.

	Clay	Silt	Sand	C _{org}	TN	C:N	P ₂ O ₅	pH	Fe	Soil horizons sampled
	$g.kg^{-1}$	$g.kg^{-1}$	$g.kg^{-1}$	$g.kg^{-1}$	$g.kg^{-1}$		$g.100g^{-1}$		$g.100g^{-1}$	
cropland K2 - K3	194	671	135	24.7	2.19	11.3	0.17	6.54	0.382	A ₁ p (3), A ₂ g (3), Btg (5), Cg (1)
grassland G2	262	564	174	71.6	5.65	12.7	0.288	6.22	0.573	A ₁ g (3), Sg (3)
grassland G3	241	617	142	42.2	3.75	11.3	0.265	6.11	0.408	A ₁ g (3), Sg (3)
woodland K1	345	555	100	81.2	6.14	13.2	0.217	6.34	1.18	A ₁ g (3), IICg (3)
woodland M	354	603	43	89.1	6.35	14	0.105	5.92	1.02	A ₁ g (3), SJp (3), IICg (3)

2.1.2 Animal manure application

From surveys of agricultural practices among farmers (Durand *et al.*, 2015), swine slurry was the primary animal manure applied in the catchment. During the water year 2013-2014, ca. 1.7 Mg of dry matter.ha⁻¹ (0.4 Mg C.ha⁻¹) was applied over 23.7% of the catchment soils. Among these soils, all but 2 parcels that represented 2.7% of catchment soils were amended between February and May 2014.

2.1.3 Hydrology

Stream discharge was modeled from stream levels recorded every minute using a float-operator sensor (Thalimèdes OTT, accuracy of ± 2 mm). Daily mean discharge was used for data analyzed at annual and seasonal scales (Figures III-2b, III-6b and c, and III-8b), while instantaneous discharge corresponding to the sampling time was used to analyze discharge dynamics during storm events (Figures III-7a, c, e, g, i, and k, and III-8d and f). Groundwater depth was recorded at 15-min intervals using pressure sensors (Orpheus Mini OTT, accuracy of ± 2 mm) along two transects of 2-10 m deep piezometers (G and K, Figure III-1). The bottomland and upland groundwater levels used to determine hydrological seasons were measured in K1 and ca. 30 m uphill from K3 (Figure III-1). Daily

mean groundwater level was used to present the groundwater dynamics at annual scale (Figure III-2a).

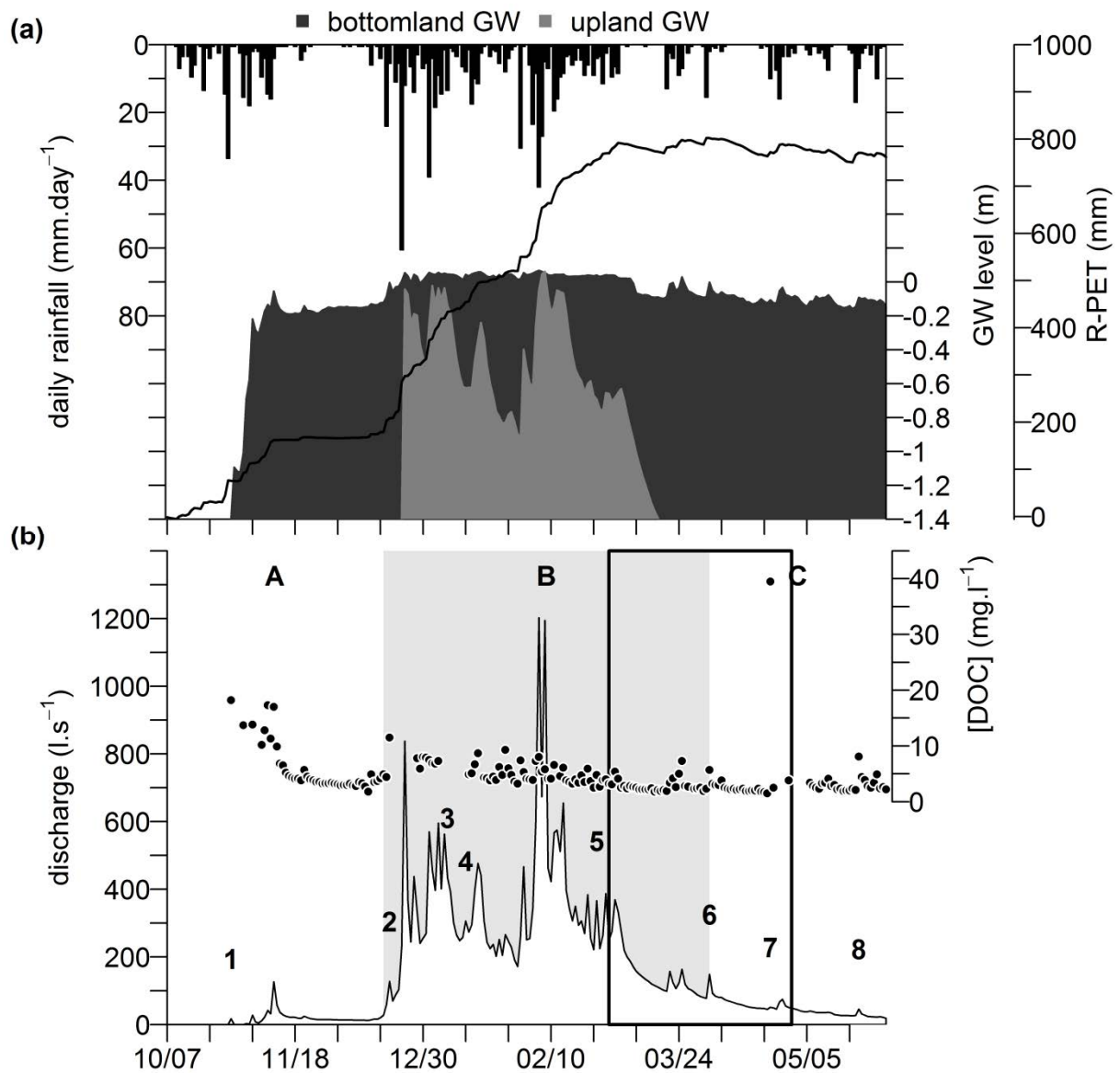


Figure III-2. Hydrometric variables recorded during water year 2013-2014.

(a) Daily rainfall (black bars), difference between cumulative rainfall and cumulative Penman potential evapotranspiration (R-PET; black line) and mean daily groundwater (GW) level for bottomland and upland soils (dark grey and light grey area, respectively). Dotted lines show the sampling dates. **(b)** Mean daily discharge (white area delineated with black line) and [DOC] for daily grab samples (black dots). The numbers indicate the storm events sampled during the water year. Hydrological seasons A, B and C are presented in different colored regions (white, light grey, and white, respectively). The rectangle delineated with solid thick line indicates the time period when more than 70% of animal manure applications occurred.

The hydrology is controlled by groundwater fluctuations along the hillslopes at seasonal and event scales. A succession of three hydrological seasons for this catchment has been identified from streamflow chemistry studies (Molenat *et al.*, 2008; Aubert *et al.*, 2013b; Lambert *et al.*, 2013; Dupas *et al.*, 2015a): Season A: rewetting of riparian wetland soils (determined from piezometer

measurements close to K1) after the dry summer season; Season B: rise of groundwater in the upland domain (determined from piezometer measurements close to K3) that leads to prolonged waterlogging of wetland soils and establishes lateral water flows; and Season C: drawdown of groundwater leading to drying of the stream. The transition between seasons A and B was identified as the rapid increase to a high groundwater level in the upland domain and the transition between season B and C was identified as the maximum difference between cumulative rainfall and cumulative Penman potential evapotranspiration (Figures III-2a) (Humbert *et al.*, 2015).

2.2 Water sampling and chemical analyses

Soil pore water was collected with zero-tension lysimeters placed in triplicates (spaced ca. 1 m apart) in two to four topsoil horizons (Table III-1). The lysimeters were designed to collect free soil solution while maintaining in situ-anoxic conditions (Bourrie *et al.*, 1999; Dupas *et al.*, 2015b). After an equilibration period of three months, 39 lysimeters were sampled once a week from October 2013 to January 2014 while major groundwater fluctuations occurred in bottomland and upland domains. The sampling frequency decreased then to twice a month from February 2014 to May 2014. From June to October, soil moisture was too low to collect soil solution.

In addition to stream water grabbed daily at the outlet of the catchment (Figure III-2b), stream and soil water was collected manually on the same day at least every two weeks for 23 dates and during storm events we used an automatic refrigerated ISCO sampler during storm events. In total 8 storm events were sampled. During storm events stream water sampling started after a 5 mm rise in water level and continued every 30 mins. All samples were stored in the dark at 4°C in propylene bottles until filtration and analysis.

Manually collected samples were filtered within 24 hours and stormflow samples were filtered within 1 week. Filtrates <0.2 µm were used to determine the concentrations in DOC, ferrous iron (Fe²⁺) and major anions (NO₃⁻, Cl⁻, SO₄²⁻), while filtrates <0.45 µm were used to determine molybdate reactive phosphorus (MRP). DOC concentrations ([DOC]) were calculated from the difference between total dissolved carbon and dissolved inorganic carbon, both measured with a total organic carbon analyzer (Shimadzu TOC-V_{C_{SH}}, accuracy of 5%). As a proxy for reducing conditions Fe²⁺ concentration was analyzed on a spectrophotometer (Perkin-Elmer Lambda 20) using the 1.10 phenanthroline colorimetric method (AFNOR NF T90-017, precision of 5%). Concentrations of major anions were measured by ion chromatography (DIONEX DX 100, precision of 2.5%). Molybdate reactive phosphorus (MRP) was determined colorimetrically by reaction with ammonium molybdate (ISO 15681, precision of ±4 µg.l⁻¹).

2.3 DOM characterization

The DOM of water samples was characterized using ultra-violet and visible light (UV-Vis) absorbance and fluorescence. UV-Vis absorbance measures the light absorbing DOM (colored DOM or CDOM) and fluorescence measures the part of CDOM that, after absorbing light, reemits it (fluorescent DOM or FDOM). The fluorescence measurement generates excitation emission matrices (EEMs), which are a collection emission intensities measured in response to series of excitation wavelengths. Statistical analysis of these EEMs using the PARAFAC method allow for the identification of statistically independent classes of fluorescent molecules (Stedmon and Bro, 2008).

The UV-Vis absorbance of DOM was measured in a 10 mm quartz cell on a spectrophotometer (Perkin-Elmer Lambda 20) with wavelengths ranging from 200 to 600 nm in 0.5 nm intervals. Specific ultraviolet absorbance at 254 nm ($SUVA_{254}$) was calculated from these UV-Vis data and was used as an indicator of aromatic ring structures of CDOM (Weishaar *et al.*, 2003). Due to instrument noise in UV-Vis spectra, we interpolated them for wavelengths ranging from 326 nm to 383 nm (the noisiest section of the spectrum) and smoothed them using the *loess* function in R (R Core Team, 2014).

Prior to fluorescence analysis, samples with [DOC] exceeding 5 mg.l^{-1} were diluted with deionized water to avoid the inner filter effect (Ohno, 2002). Fluorescence EEMs were collected using excitation wavelengths from 200-420 nm in 5 nm increments, while emission was measured from 250 nm to 600 nm in 0.5 nm increments at a scan speed of 1500 nm min^{-1} (integration time 0.02 s) with a Perkin-Elmer LS 55. All EEMs were corrected for instrumental bias following the manufacturer's method, corrected for inner-filter effects according to Ohno (2002), blank subtracted with deionized water, and normalized by the integrated area under the Raman peak at ex. 350 nm as suggested by Lawaetz and Stedmon (2009).

In addition to PARAFAC components, three fluorescence indices were calculating from the resulting EEM dataset to characterize the nature and likely source of DOM. The fluorescence index (FI) describes microbially vs. terrestrially derived organic matter; values <1.4 indicate predominantly terrestrial origins (Cory and McKnight, 2005). The humification index (HIX) describes the aromaticity of DOM (Ohno, 2002); values range from 0 to 1 and higher values indicate more aromatic DOM. The $\beta:\alpha$ ratio, or freshness index, ranges from 0 to 1; relatively higher values indicate more recently derived DOM (Parlanti *et al.*, 2000; Wilson and Xenopoulos, 2009).

PARAFAC resolves EEMs into statistically similar patterns of fluorescence variation that represent chemically distinct molecular classes within the FDOM pool (Stedmon and Bro, 2008). PARAFAC modeling was performed in Matlab R2008b using the drEEM v.0.2.0 toolbox as described by Murphy *et al.* (2013). Due to noise on lower and higher wavelengths, we only modeled the EEM region within ex. 250-420 nm and em. 250-524 nm. To save computation time, we modeled at 2 nm

intervals (instead of 0.5 nm). The final model was validated with split-half validation. For each components, we reported PARAFAC results as absolute scores (F_{Max} values) as well as percent abundance (%; individual component score divided by the sum of absolute scores for all identified components x 100).

Animal manure applied in agricultural catchment can affect the DOM composition of soil and stream waters but was not sampled during the study year, and therefore was not included in the PARAFAC modeling stage. To fill this gap, fluorescent DOM composition of swine-slurry-amended soil runoffs collected after 17, 27, or 29 min of artificial rainfall simulations ($n = 6$) was determined by fitting EEMs obtained during a previous work (Jaffrezic *et al.*, 2011). The fitted composition of this DOM source was then used as supplementary variable to explain the temporal variations observed in soil and stream water.

To compare the PARAFAC components modeled from our data set to the ones obtained in previous studies, we selected similar components based on a modified Tucker's Congruence Coefficient (mTCC) ≥ 0.95 using the R package *comPARAFAC* (Parr *et al.*, 2014). For each PARAFAC component, we summarize the reported origins, chemical compositions, associated land uses, and reactivity in aquatic ecosystems. As the concept of humic and fulvic acids in soils may not be accurate (Kleber and Johnson, 2010), we did not use such classification to describe the fluorophores.

2.4 Statistical analysis

All statistical analyses were performed in R (R Core Team, 2014). We estimated the correlations between variables with Spearman's rank-order correlations (r_s ; *cor.test()*). Land use effect on the DOM concentrations and compositions was determined using variables related to DOM properties (i.e. [DOC], SUVA_{254} , FI, HIX, $\beta:\alpha$ ratio and components of fluorescence). These variables were compared between soil water of cropland, grassland, and woodland applying paired Monte Carlo permutation test stratified by sampling date to account for potential temporal variations (*oneway_test()*, *coin* package, 9999 iterations, Hothorn *et al.*, 2008).

Table III-2. Description and comparison with previous studies of five PARAFAC components identified in this study. Similar components identified in previous studies and reported here presented a modified Tucker's Congruence Coefficient (mTCC) ≥ 0.95 with the component of this study (package *comPARAFAC*, Parr et al., 2014).

This study	Ex max 1° (2°), Em max (nm)	Description from previous studies	Similar components
KN1	<250 (335), 444	Terrestrially-derived ^a . Probable mixture of plant-derived and microbial-derived materials ^{b,c} . Characteristic of agricultural catchments ^{d,e} . Photodegraded ^a . Microbially degraded and flocculated ^{f,g} .	C2 ^a , C3 ^d , C4 ^e , C3 ^f , C _C ^g
KN2	<250 (385), 498	Plant-derived ^b . Positively correlated to % aromatics and to % lignin, and negatively correlated to % phenol ^{b,h} . Characteristic of agricultural and wetland catchments ^{d,e} . Decrease in abundance from surficial catchment sources to groundwater DOM sources ⁱ . In-stream heterotrophic uptake ^j . Susceptible to photodegradation ^{a,e} .	C3 ^a , SQ1 ^b , C2 ^d , C2 ^e , C1 ^f , AK3 ^h , FH3 ⁱ , C1 ^j , C6 ^k
KN3	255 (280), 494	Bacterial or algal origin ^b . Allochthonous ^{k,e} . Characteristic of forested catchment ^e . Relatively less susceptible to photodegradation than KN2 ^e .	C6 ^b , C1 ^e , C2 ^k
KN4	<250 (325), 390	Probable mixture of plant-derived and microbially derived materials ^{b,c} . Characteristic of agricultural catchments ^d . Characteristic of wastewater ^e .	C6 ^d , C6 ^e , C _M ^g , FH2 ⁱ
KN5	275, 316	Tryptophan-like component ^{b,h,l} . Tyrosine-like component ^h . Mixtures of proteinaceous compounds containing N and P ^h . Compounds associated with bacterial biomass ^l . Increase in abundance from surficial catchment sources to groundwater DOM sources ⁱ . Preferentially biodegraded ^{h,l} .	Tryptophan-like ^b , AK9 ^h , AK10 ^h , FH5 ⁱ , C3 ^j , C4 ^l

^aMassicotte and Frenette (2011); ^bCory and McKnight (2005) (SQ: reduced quinone-like component) ; ^cMcGarry and Baker (2000); ^dGraeber *et al.* (2012); ^eStedmon and Markager (2005); ^fWilliams *et al.* (2010); ^gKothawala *et al.* (2012) (C_C: component similar to peak C; C_M: component similar to peak M); ^hFellman *et al.* (2009b) (AK: component from the Alaskan model); ⁱSingh *et al.* (2013) (FH: component from the Fair Hill catchment model); ^jLutz *et al.* (2012); ^kLapierre and Frenette (2009); ^lCory and Kaplan (2012)

Three principal components analysis (PCA) were conducted to investigate the changes in DOM composition of soil and stream water across the year. The first PCA help us to identify significant intra-annual patterns in DOM composition of catchment soils. Based on these results we conducted additional PCAs to further decompose the effects of interactions between (i) land use and hydrology; and (ii) management practices and hydrology; on stream DOM quality. The first PCA investigated the changes of DOM composition with land use and season using the percent abundance fluorescent components of 432 soil solutions (PCA function, package *FactoMineR*, Husson *et al.*, 2013). This helps us as well to examine the relationships between DOM composition variables. To assist the

interpretation the [DOC] and the absorbance and fluorescence indices were projected on the first plane of PCA as supplementary variables. Similarly the DOM composition of swine-slurry-amended soil runoff was projected as a supplementary individual. The effects of land use and seasons on DOM composition were tested using multivariate statistics based on the same variables as used in PCA. We used permutative multivariate analyses of variance (PERMANOVA) were used (adonis function, *vegan* package, 9999 iterations, Oksanen *et al.*, 2013) to assess significance of land use and seasonal controls on the composition of DOM. To further understand how catchment soils from contrasting land uses and management practices impacted stream DOM composition by season, two PCAs were conducted using the relative abundance of PARAFAC components in stream water. The first PCA was conducted from 93 stream samples and focused on hydrological seasons A and B that were weakly impacted by animal manure applications. The second PCA was conducted using 31 stream samples and focused on hydrological season C. Both PCAs used samples representing the range of hydrologic conditions. To assist in the interpretation of temporal dynamics DOM compositions aggregated by land use and sampling date were projected in the first plane of the PCA as supplementary individuals. DOM composition of swine-slurry-amended soil runoff was projected as supplementary individual.

3 Results

3.1 Effects of land use on DOM composition of soil solutions

PARAFAC modeling determined a five component model (“Kervidy-Naizin model”; abbreviated KN1-5; Figure III-3), whose peaks were similar in shape and location to components observed in previous studies (Table III-2). KN1 absorbed light mainly in the UVC and UVA region and had an emission maximum at 444 nm; probably derived from a mixture of plant and microbial materials; characteristic of agricultural catchments. KN2 absorbed light in UVC and UVA region and had an emission peak at 498 nm; often derived from plant material, aromatic; characteristic of agricultural and wetland catchments. KN3 absorbed light in the UVC region and had an emission maximum at 494 nm; derived from both aquatic and terrestrial sources; characteristic of forested catchment. KN4 absorbed light in UVC, UVB, and UVA region and had an emission peak at 390 nm; probably derived from a mixture of plant and microbial materials; characteristic of wastewater and agricultural catchments. KN5 had an emission peak at 316 nm; derived from a mixture of proteinaceous compounds.

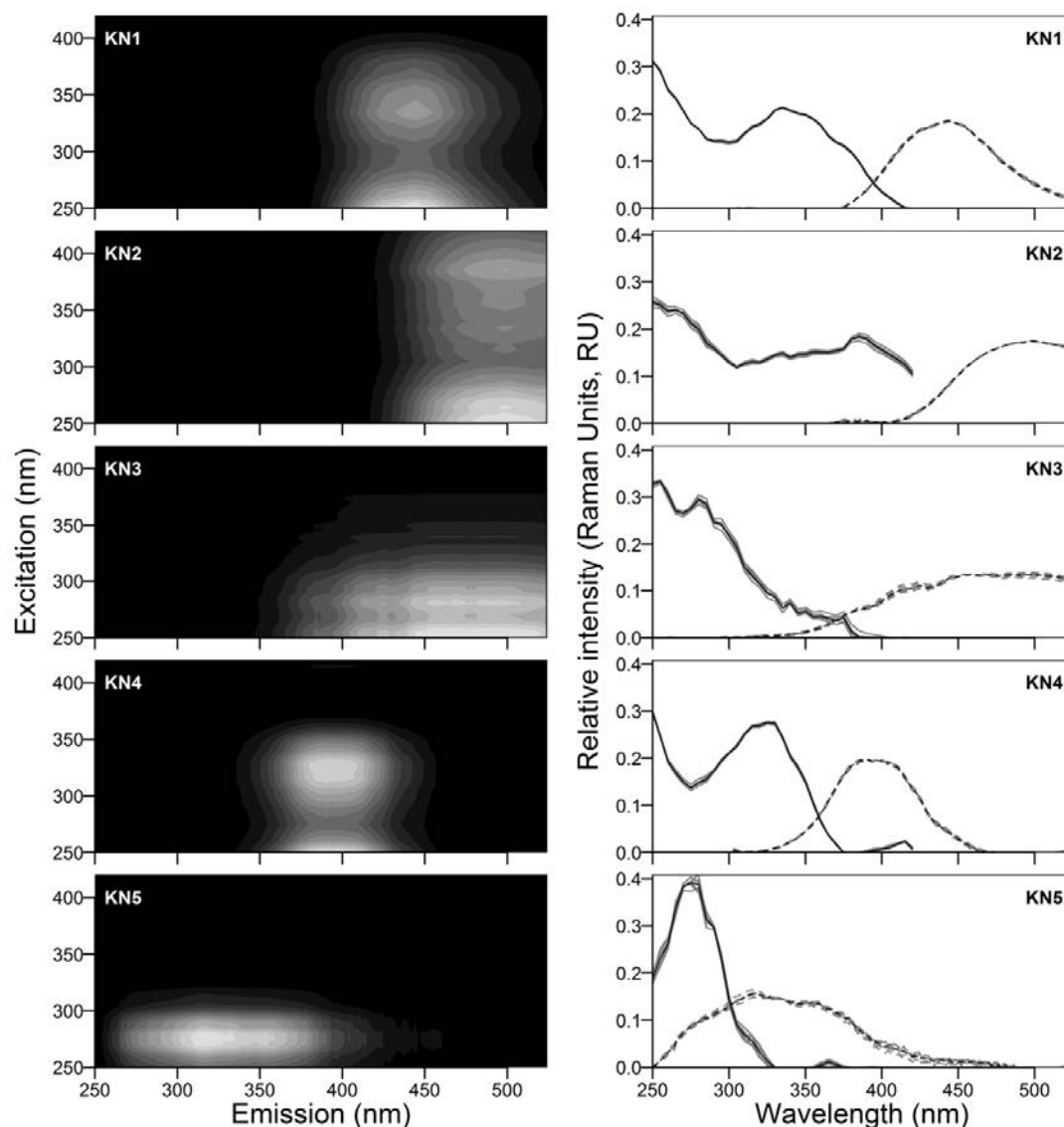


Figure III-3. Fluorescence signatures of five components identified in the Kervidy-Naizin (KN) dataset. Plots and components are numbered (KN1-5) by decreasing percent of variance explained; overall variance explained was 99.6% of the total variance in the EEM dataset. Both line plots and contour plots are presented. Contour plots are the cross products of the emission and excitation line plots. In contour plots, emission is on the x axis and excitation is on the y axis. In line plots, wavelength is on the x axis and relative intensity is on the y axis. The excitation profile is represented by solid lines and the emission profile by dashed lines. Black lines represent the full model derived from all EEMs and light gray lines are from each of the six validation split halves. See Table III-2 for description of components and comparisons with previous studies.

DOC concentrations (Figure III-4a) varied ($p < 0.05$) among grassland ($22.4 \pm 13.7 \text{ mg.l}^{-1}$; mean \pm standard deviation) > woodland ($17.2 \pm 9.9 \text{ mg.l}^{-1}$) > cropland ($6.4 \pm 5.6 \text{ mg.l}^{-1}$). Considering all the samples used in this study FDOM, i.e. the sum of F_{Max} values, was highly correlated with DOC concentration ($R^2 = 0.76$, $p < 0.001$; supplementary information Figure III-9) and therefore appeared to be a suitable proxy of this latter variable. Aggregated by land use, PARAFAC component F_{Max} values were all positively correlated to [DOC] ($r_s > 0.3$, $p < 0.001$). In grassland and woodland soils, protein-like DOM fluorescence (KN5) had the lowest correlations with [DOC] ($r_s = 0.33$ and 0.59 , respectively). For all other components and land uses, r_s was > 0.7 .

According to PERMANOVA, land use significantly affected the DOM composition ($R^2 = 0.48$, $p < 0.001$). The abundance of microbial-derived and protein-like DOM decreased ($p < 0.05$) among cropland > grassland > woodland; FI (1.66 > 1.46 > 1.43), $\beta:\alpha$ ratio (0.57 > 0.47 > 0.43), %KN4 (20 > 14 > 12) and %KN5 (4 > 3 > 2) (Figures III-4d-e, and III-4i-j). Consequently, %KN2 that was related with plant-derived DOM, increased ($p < 0.05$) among this gradient of land covers (22 < 28 < 30 for cropland < grassland < woodland, respectively; Figure III-4g). The DOM composition was more aromatic in grassland and woodland soils than in cropland soils; with higher values ($p < 0.05$) for $SUVA_{254}$ (3.64-3.77 > 2.86; Figure III-4b), HIX (0.97 > 0.95; Figure III-4c) and for %KN3 (19-20 > 16; Figure III-4h). Consequently, the cropland soils had %KN1 (39 > 36; Figure III-4f) that is related to terrestrial DOM microbially-processed.

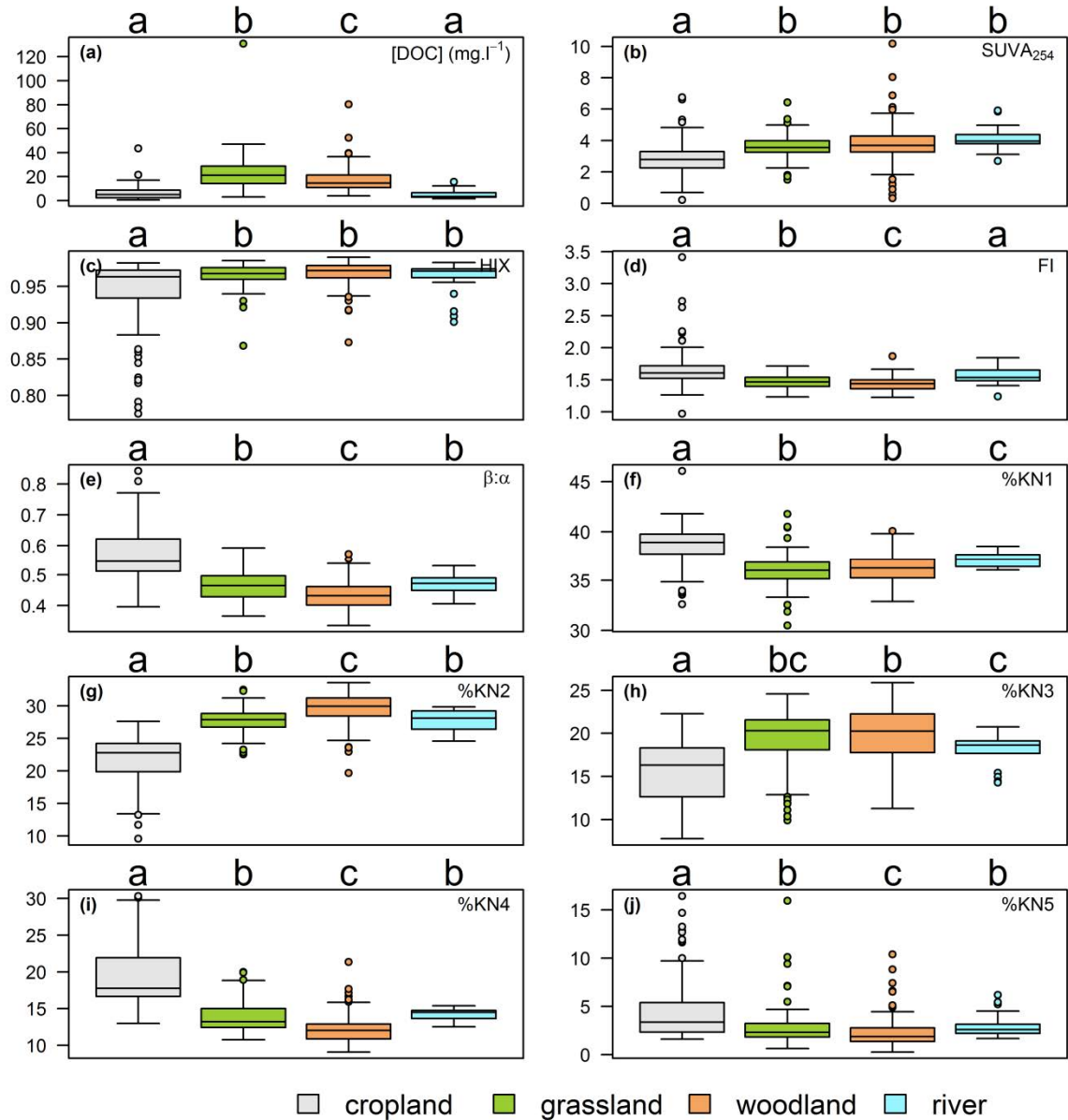


Figure III-4. Boxplots of dissolved organic matter (DOM) properties.

DOM properties are [DOC] (a), absorbance index (b), fluorescence indices (c-e), and percent abundance of PARAFAC components (f-j) for stream water (light blue) and soil solutions sampled in cropland (light grey), grassland (light green) and woodland (light brown). Statistical significance of differences ($p < 0.05$ according to Monte Carlo permutation test, 9999 permutations with sampling date as stratum) between the different origins of samples are marked with letters. For each box, the middle bar presents the median, the lower limit is the first quartile ($q_{0.25}$), and the upper limit is the third quartile ($q_{0.75}$). The lower and upper lines present, respectively, $q_{0.25} - 1.5 \times \text{interquartile range}$ ($q_{0.25} - q_{0.75}$) and $q_{0.75} + 1.5 \times \text{interquartile range}$ ($q_{0.25} - q_{0.75}$).

3.2 Temporal variation in DOM sources composition

According to PERMANOVA, the hydrological seasons impacted the DOM composition within each class of land use ($R^2 = 0.05$, $p < 0.001$). PCA presented in Figure III-5 was conducted with the % abundance of fluorophores obtained from soil solutions. The principal components (PCs) 1 and 2 distinguished the origin (plant-derived vs. microbial derived) and the character (protein-like vs. aromatic) of DOM, respectively (Figure III-5a). Figures III-5b and 5c maps the changes of soil DOM

composition during the water year. For each land use, a relative shift to a more aromatic, plant-derived DOM occurred from season A to season B, while this DOM became again more microbially-processed or protein-like in season C. DOM sampled in grassland and woodland soils during this season decreased in %KN3 and increased in proportional scores of PARAFAC %KN5 (Figures III-5c and supplementary information III-10h and j). Therefore, these soils displayed a DOM composition more similar to the one previously identified in cropland soils (i.e. in season B). Furthermore, DOM of cropland soils became markedly protein-like during the season C, while DOM of grassland soils was strongly protein-like only on April 15, 2014. Thus, DOM composition of these soils was similar to the DOM composition of swine-slurry-amended soils runoff following application of manure on these soils (Figure III-5c).

3.3 Temporal variation in stream DOM composition

Absolute scores of all PARAFAC components were positively correlated to [DOC] ($r_s > 0.71$, $p < 0.001$) for the stream samples. However, the lowest value was obtained for correlation between [DOC] and PARAFAC component KN3.

DOM amount and DOM composition of stream waters varied between the characteristics of hydromorphic soils being relatively similar to grassland soils, with intermediate values between woodland and cropland soils (Figure III-4). DOM composition of stream waters presented intermediate values for $SUVA_{254}$ (4.2 ± 0.8), HIX (0.96 ± 0.02), FI (1.55 ± 0.12), $\beta:\alpha$ ratio (0.47 ± 0.04), and %KN1 (37 ± 1), %KN2 (28 ± 2), %KN3 (18 ± 2), %KN4 (14 ± 1), and %KN5 (3 ± 1). However the stream [DOC] ($5.3 \pm 4 \text{ mg.l}^{-1}$) was lower ($p < 0.05$) than [DOC] of woodland and grassland soils but was not significantly different from DOC concentrations of cropland soils. The [DOC] appeared mainly related with %KN5 on the first plan of PCAs conducted for stream waters (Figures III-6a and III-8a).

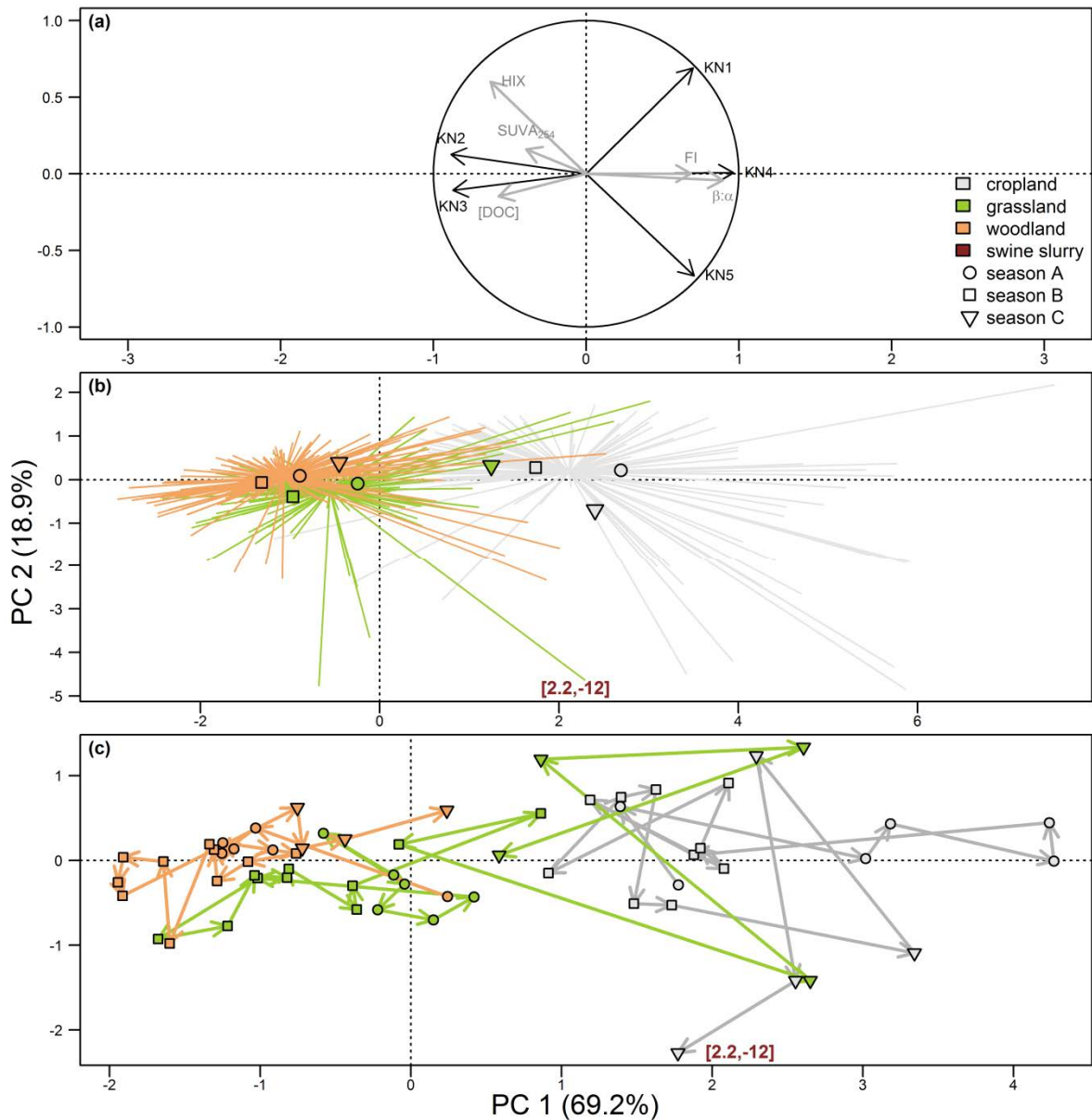


Figure III-5. Principal component analysis (PCA) of fluorescent dissolved organic matter (FDOM) composition for sources. The first two axes explain 88% of the variance in percent abundance PARAFAC components for the soil solutions of different land uses. **(a)** Loading plot that shows the contribution of proportional scores of PARAFAC components to the computing of the first two principal components (PC). To assist the interpretation, variables for [DOC] and indices of absorbance and fluorescence are superimposed, but they are not used for computing the PCs. **(b)** Scores plot that shows seasonal dynamics of the DOM composition of sources aggregated by land use. The scatter around the annual mean that characterizes each land use is presented. **(c)** Scores plot that shows temporal dynamics of the DOM composition of sources aggregated by land use. The DOM composition determined for the swine slurry is projected as supplementary individual in figures b and c. Note the changes in the axis scales between figures b and c.

3.3.1 Seasons A and B

DOM composition of stream waters grabbed manually changed over the seasons A and B (Figure III-6c and 6e). DOM composition of the stream differed from DOM composition of soil solutions that we sampled only for the first sampling date of season A (11/05/2013). For the remaining dates of season A, DOM composition of stream waters clearly followed the dynamic

reported in woodland soils (Figure III-6c), increasing in abundance of plant-derived, aromatic DOM (KN3).

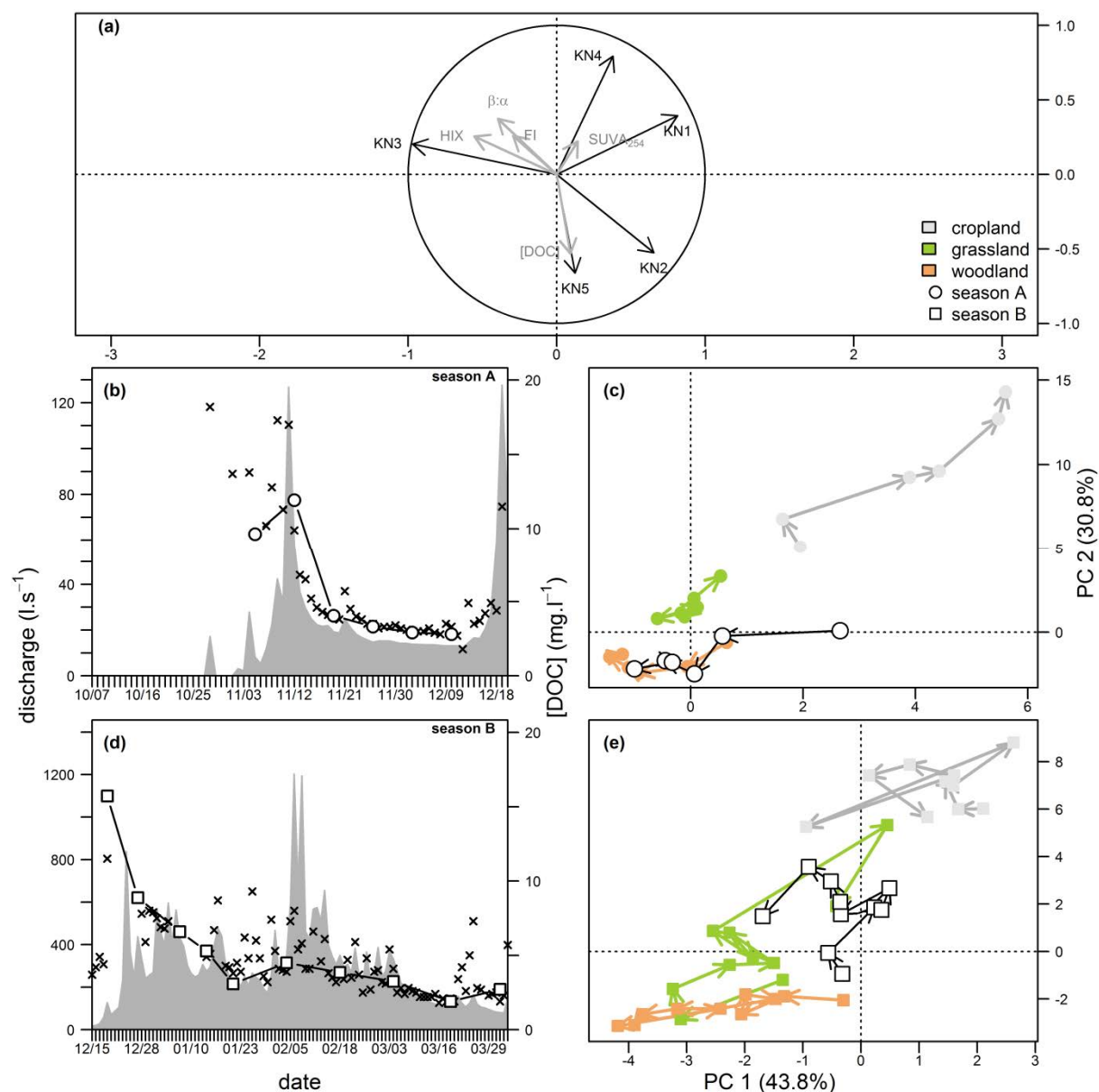


Figure III-6. Principal component analysis (PCA) of fluorescent dissolved organic matter (FDOM) composition for stream water of seasons A and B.

The first two principal components (PC) explain 75% of the variance in percent abundance of PARAFAC components for the stream samples of seasons A and B (samples grabbed manually and automatically during storm events). **(a)** Loading plot that shows the contribution of percent abundance of PARAFAC components to the computing of the first two PCs. To assist the interpretation, variables for [DOC], and indices of absorbance and fluorescence are superimposed, but they are not used for computing the PCs. **(b and d)** Discharge (grey area) and DOC concentrations for the daily samples (black cross) and the samples grabbed manually weekly or fortnightly (white symbols) during seasons A and B. **(c and e)** Score plots that show the temporal dynamics of the stream DOM composition during seasons A and B. Temporal dynamics of the DOM composition of sources aggregated by land use are superimposed. Note the changes in axis scales between figures c and e.

The increases in discharge and groundwater level that occurred in season B affected DOM composition of stream waters. It became more similar to DOM composition of cropland soils, relatively enriched in terrestrially microbially processed DOM (KN1 and KN4), though we reported that

DOM composition of hydromorphic soils became more aromatic, plant-derived. The strongest change in stream DOM composition occurred with a gap of about two weeks after the rise in groundwater level that characterized the onset of season B. Hence, DOM of stream water was more markedly similar to DOM of cropland soils from the 7th to the 21st of January, 2014. Then, DOM of stream waters was progressively more aromatic, plant-derived. Finally, it became again more similar to DOM of grassland and woodland soils when season B ended, on April 1, 2014.

Similarly to the samples grabbed manually, DOM of stream waters sampled during the first storm event of season A was strongly related to DOM of woodland soils (Figures III-7a and 7b). Very low variations in [DOC] and DOM composition were observed during this event, except between the first and the second sample. The first sample differed from the others with a high DOM amount of 24.6 mg C.l⁻¹ characterized by relatively more aromatic DOM. A small shift toward a more aromatic DOM was observed between the first event of season A and the first event of season B (Figures III-7b and 7d). DOM exported during this first storm event of season B appeared mainly composed of DOM originating from woodland and grassland soils. DOM composition varied little during 4 of 5 events of season B (Figures III-7d, 7f, 7h, and 7j), but the stream waters displayed DOM progressively more similar to DOM of cropland soils from one storm event to another. The last storm event of season B on April 3, 2014 (Figures III-7k and 7l) showed DOM composition that differed from DOM composition of soil solutions that we previously sampled (on April 1, 2014) and differed as well from DOM composition of swine-slurry-amended soil runoffs. However stream DOM composition was similar to DOM composition of soil solutions that we sampled during season C just after this event (on April 15, 2014).

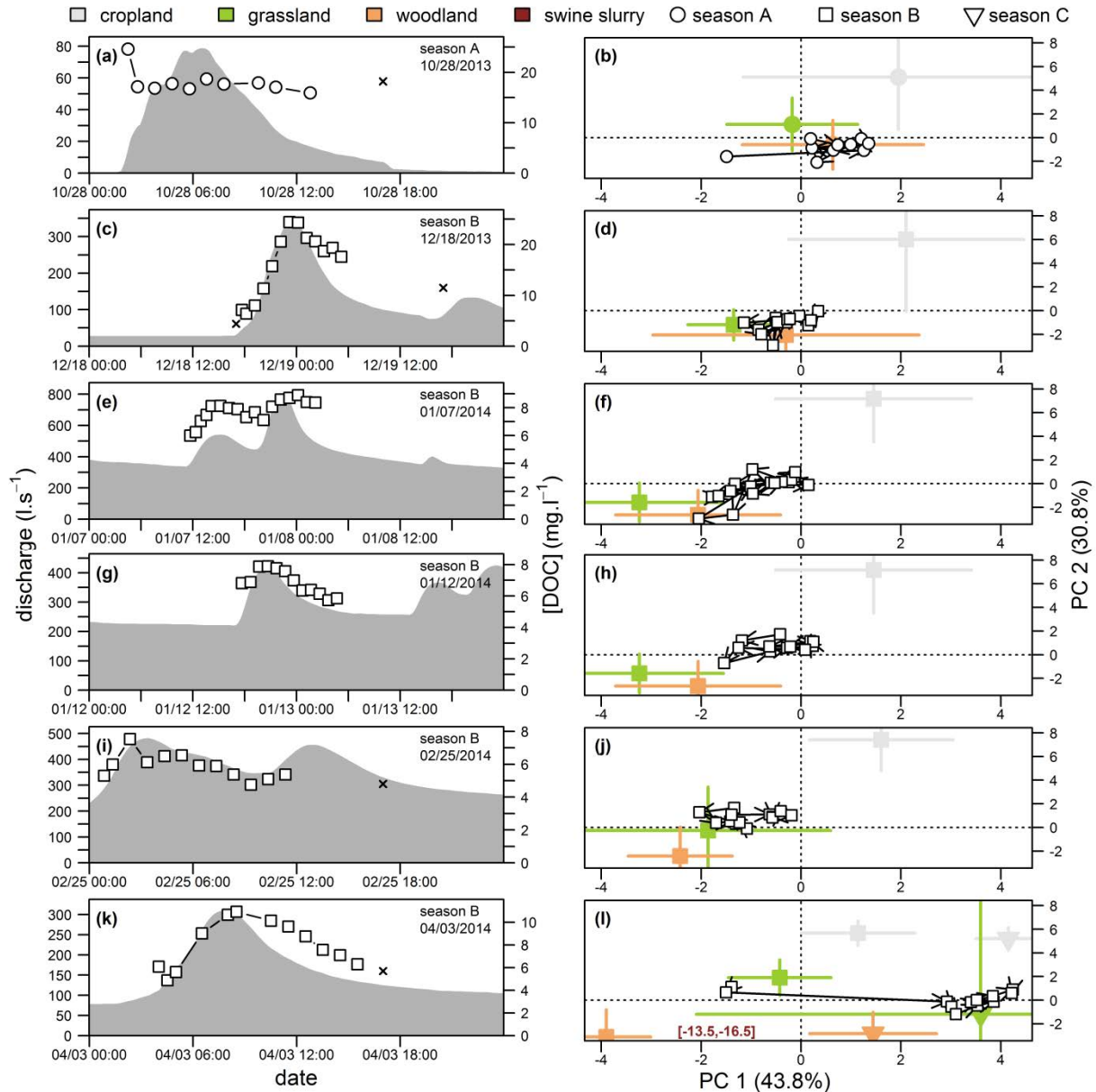


Figure III-7. Principal component analysis (PCA) of fluorescent dissolved organic matter (FDOM) composition for stormflow of seasons A and B.

The first two principal components (PC) explain 75% of the variance in percent abundance of PARAFAC components for the stream samples of seasons A and B (samples grabbed manually and automatically during storm events). **(a, c, e, g, i, and k)** Discharge (grey area) and [DOC] for storm events (white symbols) and daily samples (black cross). Note the changes in axis scales for discharge and concentration. **(b, d, f, h, j, and l)** Score plots that show the change in stream DOM composition during storm events. Mean and standard deviation of DOM composition aggregated by land use are presented for soil solutions sampled before or after (season A, figure b) the storm event. Scores for swine slurry amended-soils runoff are indicated in brown in figure l.

3.3.2 Season C

DOM composition of stream waters grabbed manually had weak variations over the season C (Figure III-8c). Stream DOM was characterized as a mixture of DOM that composed woodland and grassland soils and displayed a trend to become more protein-like. The change in DOM compositions of stream waters and soil solutions was more pronounced for the second sampling date within the season C (04/29/2014, Figures III-8b and 8c), and occurred after few days of high discharge. The

composition of the stream became enriched in protein-like DOM while the composition of cropland and grassland soils became enriched in plant-derived DOM.

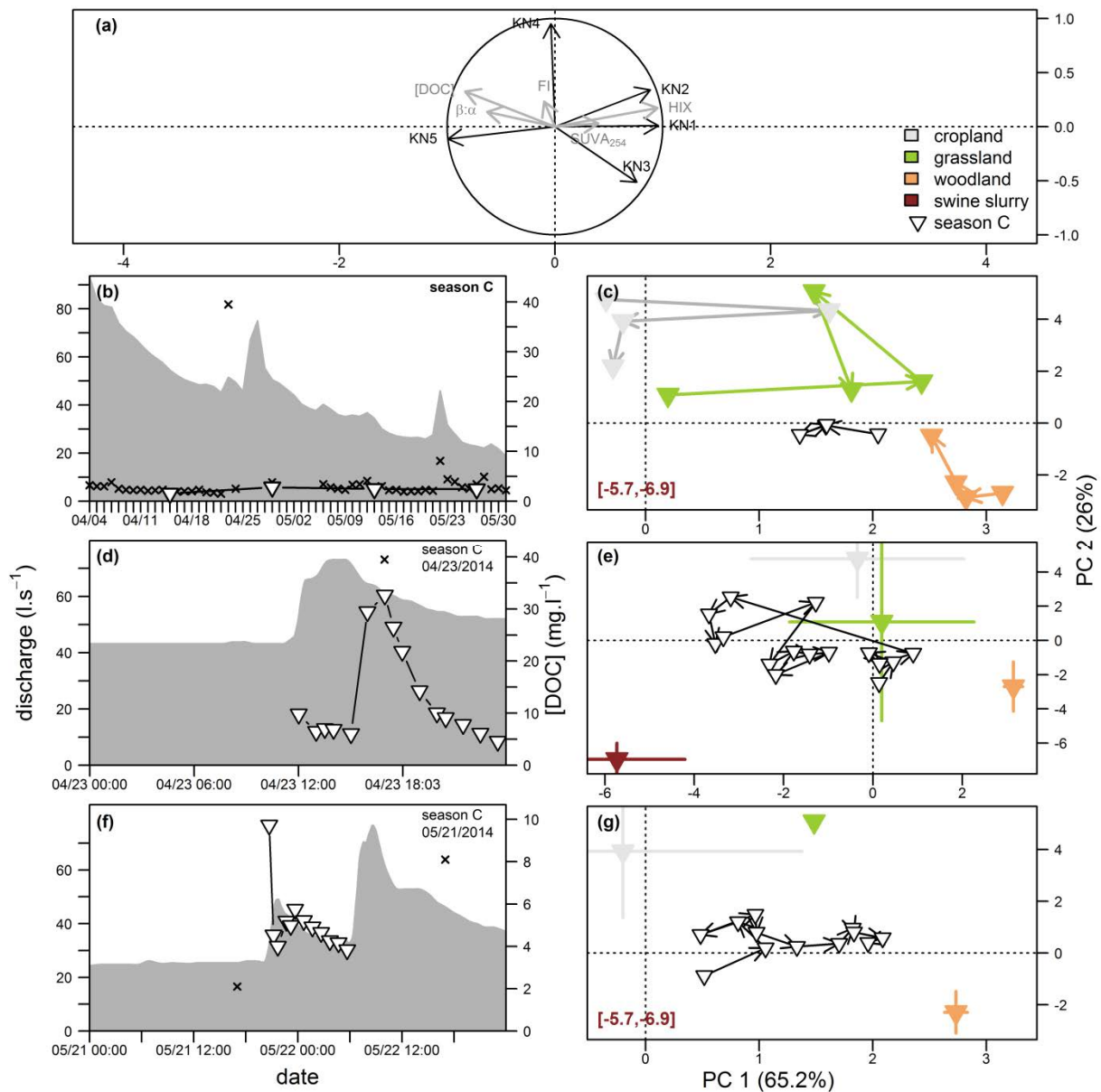


Figure III-8. Principal component analysis (PCA) of fluorescent dissolved organic matter (FDOM) composition for stream water of season C.

The first two axes explain 79% of the variance in percent abundance of PARAFAC components for the stream samples (snapshot and storm event samples). **(a, c, e, and g)** Discharge (grey area) and [DOC] for storm events (white symbols) and daily samples (black symbols). **(b, d, f, and h)** Individuals plots that show the change in stream DOM composition during the storm event. The scatters around the seasonal mean for individuals of each land use type are superimposed in light grey, green and light brown for cropland, grassland and woodland, respectively. An approximate for the DOM composition of swine slurry is indicated in brown (figures c, e, and g). Note the changes in axis scales.

The swine slurry applied on cropland soils in season C impacted the stream DOM composition during storm events. Therefore, during storm event on April 23, 2014, DOM of stream waters was composed of a mixture of DOM that originated from grassland and woodland soils, before being a mixture of DOM that originated from cropland soils and swine slurry. Later in this season, DOM

composition of stream waters sampled during storm event on May, 22, 2014 followed the inverse pattern; being first a mixture of DOM that originated from cropland soils and swine slurry and then a mixture of DOM that originated from grassland and woodland soils.

4 Discussion

Agriculture designs the landscape and the carbon and nutrient cycles within it. This study provides evidence that agriculture alters the composition of DOM in catchment soils. Our data demonstrated that agriculture, while reducing DOM concentrations significantly increased the proportion of microbial-derived DOM in soils. Animal manure application was identified as a possible cause of this alteration. Our results showed that in interaction with seasonal and event changes in water flow paths agricultural practices increased the transport to the stream of compounds microbially derived. In turn, hydrology changed the DOM composition of catchment soils. Together, our findings raise the question of the fate of this agricultural DOM in further aquatic ecosystems.

4.1 DOM composition of catchment soils

The comparison of DOM compositions of soil solutions showed that whatever the land use, the soil DOM is mainly composed of plant-derived materials more or less associated with microbial-derived materials. However relatively to grassland and woodland soils the DOM of cropland soils was lesser aromatic with much greater abundance of protein-like and terrestrial microbially processed compounds (KN1, KN4, and KN5). Within the EEMs of fluorescence this can be denoted with relative blue-shifted emission maxima and better-resolved excitation peaks (Cory and McKnight, 2005) that McGarry and Baker (2000) explained by fluorophores in less-conjugated environment. Prior works reported similar findings showing that the stream DOM composition in agricultural catchments was relatively more microbially processed (Wilson and Xenopoulos, 2009; Williams *et al.*, 2010; Heinz *et al.*, 2015). These differences in percent abundance of protein-like and microbial-derived DOM between land uses may be explained by (i) lower inputs of plant material in cropland soils due to biomass exports during harvest; (ii) higher input of microbial material in cropland soils due to animal manure applications; (iii) differences in microbial activity and biodegradation rates between land uses.

Nsabimana *et al.* (2004) showed that arable soils under corn or ryegrass had higher microbial activity per unit of microbial biomass (basal respiration, arginine ammonification and fluorescein diacetate hydrolysis rates) compared to soils under permanent pasture or forest. Our findings confirmed previous works showing that swine-slurry-amended soil runoffs were enriched in protein-like component (Baker, 2002; Naden *et al.*, 2010). The application of this animal manure on cropland was found to alter the DOM composition of soils. Stedmon and Markager (2005) reported that KN4 (C6 in their study) dominated in wastewater. They suggested that the correlation of this component

to DOM exported from agricultural catchment that they observed would be due to the spreading of animal manure on fields. Our results cannot confirm this assumption, since cropland soils had different DOM composition of swine-slurry-amended soil runoff. However cropland soils frequently amended with animal manure had much greater abundance in terrestrial microbially-derived DOM. Though the DOM composition of cropland soils probably results from the combination of factors mentioned above, our data do not allow for fully understanding the functioning of soils.

4.2 Seasonal and event transport to the stream of agricultural DOM

4.2.1 Seasonal change in stream DOM composition

DOM composition of stream waters changes during the year depending of catchment soils connected to the stream. Our findings showed that stream DOM is similar to DOM of woodland soils in season A, while DOM originating from grassland and cropland soils clearly impact DOM composition of stream waters in season B.

The high woodland-signature of the stream DOM composition in season A seems surprising, since woodland covers only 7% of hydromorphic soils in Kervidy-Naizin catchment. Seibert *et al.* (2009) suggested from the riparian flow-concentration integration model (RIM) that a simple combination of horizontal flows through riparian wetland soils with a chemostatic behavior of these soils explains the changes in stream DOC concentrations. The DOM composition that we found for stream waters in season A seems in agreement with this concept and two others elements could strengthen it further. (i) River banks could affect DOM composition of stream waters since trees are the main vegetation component along the stream network. (ii) The woodland located near the catchment outlet (Figure III-1) could also affect DOM composition of stream waters during this period of low discharges.

Prior work reported that DOM amounts and DOM quality of stream waters were tightly related to the connection to the stream of specific landscape elements (e.g., Inamdar and Mitchell, 2006; Laudon *et al.*, 2011; Lambert *et al.*, 2013). Lambert *et al.* (2013, 2014) reported from the study of stable isotopes of DOC ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$) that cropland soils of hillslope domain affect DOM of downhill soils and stream waters when the groundwater rises in the upland soils (i.e. season B). Isotopic and spectroscopic analyses revealed that DOM originating from hillslope soils was seasonally depleted after the rise of groundwater in these areas (Sanderman *et al.*, 2009; Lambert *et al.*, 2013). Hence, Lambert *et al.* (2014) determined that upland DOC contribution decreased from ca. 30% of stream DOC flux at the beginning of the high-flow season to <10% later in the season in the Kervidy-Naizin catchment. Our results confirmed that cropland soils affect the stream DOM composition in season B when these soils are connected to the stream. Their contribution peaks early in season B before remaining stable, despite a strong second rise of groundwater table in upland soils (February, 2014).

Our results confirm the depletion of a DOM pool located in cropland soils of the hillslope domain that occurs between 2 and 5 weeks after the rise in groundwater levels. During the next of season B, the DOM composition of stream waters remained a stable mixture of DOM originating from soils under contrasted land uses being progressively depleted in protein-like (KN5) or plant-derived (KN2) DOM (Figure III-6). The dynamics that we reported for the DOM composition in catchment soils (discussed below) show that stream waters are probably depleted in protein-like DOM rather than plant-derived DOM (KN2) over the course of the season B.

4.2.2 Change in stormflow DOM composition after animal manure application

The animal manure applied on cropland soils impacts the DOM composition of cropland soils and downhill ecosystems (soils and stream). DOM of cropland soils becomes more protein-like, microbially-derived, with less aromatic moieties in season C, with a change on May 13, 2014. This sampling date occurred just after the application of animal manure. Similarly, DOM of grassland soils becomes strongly protein-like on April 15, 2014, though it is more microbially-derived during the others sampling dates of season C. DOM of stream waters was affected as well by the animal manure applications during storm events of season C.

Our findings confirm previous studies that reported that animal manure had DOM with low aromatic moieties and high protein fluorescence intensity (Baker, 2002; Naden *et al.*, 2010; Singh *et al.*, 2014a) and high amounts of fecal coliforms (Jaffrezic *et al.*, 2011). Similarly to these studies, the animal manure affected the DOM composition of stream waters during short period of ca. 1 month (21 mm of water runoff) following the period of important manure applications. Furthermore, this agricultural practice impacts the quality of stream waters only during storm events that are characterized by surface water runoff. The tyrosine-like component of fluorescence was reported as more biodegradable than the tryptophan-like component of fluorescence (Cory and Kaplan, 2012). However, the PARAFAC model developed for this study does not allow for distinction between tyrosine- and tryptophan-like components of fluorescence, therefore the fate of this DOM in downstream ecosystems is difficult to discuss.

4.3 Water flows through soils affect their DOM composition

4.3.1 Preferential leaching of microbial-derived DOM

During periods of increased hydrologic connectivity (seasons A and B) between the soil and the stream, DOM of catchment soils became relatively more aromatic and plant-derived. A similar increase in aromatic compounds was reported by Lambert *et al.* (2013) for DOM of topsoil horizons of riparian domains after the transition between seasons A and B. Several causes could explain these observations: (i) increase of inputs or dissolution/desorption of plant material, enriched in aromatic and lignin compounds (Cory and McKnight, 2005; Fellman *et al.*, 2009b); (ii) preferential consumption

of low aromaticity microbial-derived DOM (Kalbitz *et al.*, 2003; Fellman *et al.*, 2009b; Cory and Kaplan, 2012); (iii) preferential leaching loss of low aromaticity microbial-derived DOM combined to a decline in microbial activity.

The first two hypotheses are less plausible since [DOC] decreased (supplementary information Figure III-11 a-c), temperature (consequently biological activity) decreased, and fresh plant material (and associated leachates) was introduced during these seasons. Chasse *et al.* (2015) showed that carboxyl-rich aromatic and N-containing aliphatic compounds of DOM were strongly positively correlated with high adhesion forces on goethite. These findings corroborate the conceptual model proposed by Kaiser and Kalbitz (2012) and relevant to our Luvisol-dominated catchment. Plant-derived compounds which bind strongly to the surface may displace more weakly binding compounds (i.e. more degraded compounds) to move further down the soil column. Therefore, the third assumption seems plausible and is strengthened further by the relative abundance of microbial signature reported for DOM of stream waters.

4.3.2 Reducing conditions increase the DOM aromaticity of riparian wetland soils

DOM of grassland and woodland soils became more protein-like and microbially-derived at the beginning of season C (supplementary information Figure III-10). Several mechanisms could explain these changes: (i) increase in biological activity (roots exudation, and soil micro-organisms respiration) due to increase in temperatures (Christ and David, 1996; Rosenfeld *et al.*, 2014); (ii) lateral transport of protein-like, microbial-derived DOM originating from cropland soils that would partly affect bottomland soils (Lambert *et al.*, 2013); (iii) onset of reducing conditions associated to increase in pH and microbial activity (Grybos *et al.*, 2009; Knorr, 2013). All three may control DOM composition during season C. However, reducing conditions were present, as revealed by the decrease in $[\text{NO}_3^-]$ (Oehler *et al.*, 2007; supplementary information Figures III-12e and 12f) and $[\text{Fe}^{2+}]$ (Bourrie *et al.*, 1999; supplementary information Figures III-11e and 11f) concentrations and increases in [DOC] (Grybos *et al.*, 2009; Lambert *et al.*, 2013; supplementary information Figures III-11b and 11c) and MRP (Dupas *et al.*, 2015b; supplementary Figures III-12b and 12c). These reducing conditions increased the concentrations and the aromaticity (SUVA_{254}) of DOM in woodland soils, due to release of aromatic DOM previously sorbed on goethite or lepidocrocite (Chasse *et al.*, 2015). Two causes could explain the contradictory dynamics reported here; i.e. increase in percent abundance of microbial derived material in season C; and SUVA_{254} ; i.e. increase in aromaticity and therefore in plant-derived materials in season C. (i) The use of means to present these dynamics in season C while several processes impacting the riparian wetland soils occur at short time scale; i.e. reducing conditions and animal manure applications. (ii) The effects of iron on optical properties of DOM that can alter the fluorescence of PARAFAC component KN3, and therefore the percent abundances measured during the reducing conditions (Poulin *et al.*, 2014).

5 Conclusions

Agricultural land management controls the amount and the quality of DOM by affecting land use and OM turnover through animal manure application. Hydrologic connectivity controls its transport to stream ecosystems. From EEMs fluorescence combined to PARAFAC this study presents a detailed mechanistic understanding of sources and transport mechanisms within agricultural catchments.

This study demonstrates that interaction between agriculture and hydrology alters the DOM composition of soil and stream waters. Key conclusions that can be derived from this work are:

- Agriculture increased the proportion of microbial-derived DOM in soils at least partially due to animal manure application.
- Seasonal changes in water flow paths transport agricultural DOM to the stream waters.
- Low aromatic microbial-derived DOM was preferentially leached from catchment soils.
- DOM derived from agricultural wastes was transferred to the stream waters during spring storm events that follow animal manure application

Our findings emphasize that agricultural land use changes the DOM composition exported from headwater catchment during seasons of high groundwater levels (winter). This raises the question linked to the fate of this cropland DOM, since in wet years, relevant amounts of this DOM potentially biodegradable are exported in downstream ecosystems during winter period of low biological activity and reduced solar radiation.

6 Supporting Information

Contents of this file

Text S1

Figures III-9 to III-12

S1 Hydrological and stream DOC dynamics

The water year 2013-2014 was very wet. Rainfall was 1034 mm, runoff was 620 mm and ca. 40.1% days had stormflow over the study period. Seasons A, B, and C concentrated 2.8%, 89.8%, and 7.4% of total runoff, respectively, in 72, 107, and 58 days, respectively. Discharge averaged 0.4 mm.day⁻¹ in A, 5.2 mm.day⁻¹ in B, and 0.8 mm.day⁻¹ in C. In catchment soils, groundwater level increased up to 0.054 m deep and remained at 0.849 m deep in average in the bottomland soils during the season A. Groundwater level started to increase in the upland soils the 18th of December 2013. It increased up to 0.061 m deep and remained at 0.766 m deep in average in the upland soils during the season B. The water started to leave the catchment soils the 4th of April 2014. Groundwater level remained at 0.105 m deep in average in the bottomland soils during the season C.

Daily stream DOC concentrations (Figure III-2b) decreased from ca. 12 mg.l⁻¹ to ca. 3 mg.l⁻¹ within the water year, with a more pronounced decrease when the water year began. Annual discharge-weighted mean DOC concentration was 5.1 mg.l⁻¹, decreasing seasonally from 7.8 mg.l⁻¹ in A, to 5.1 mg.l⁻¹ in B, and down to 3.6 mg.l⁻¹ in C. Over the study period, 32 kg DOC.ha⁻¹.yr⁻¹ were exported; 4.2% in season A, 90.3% in season B, and 5.5% in season C.

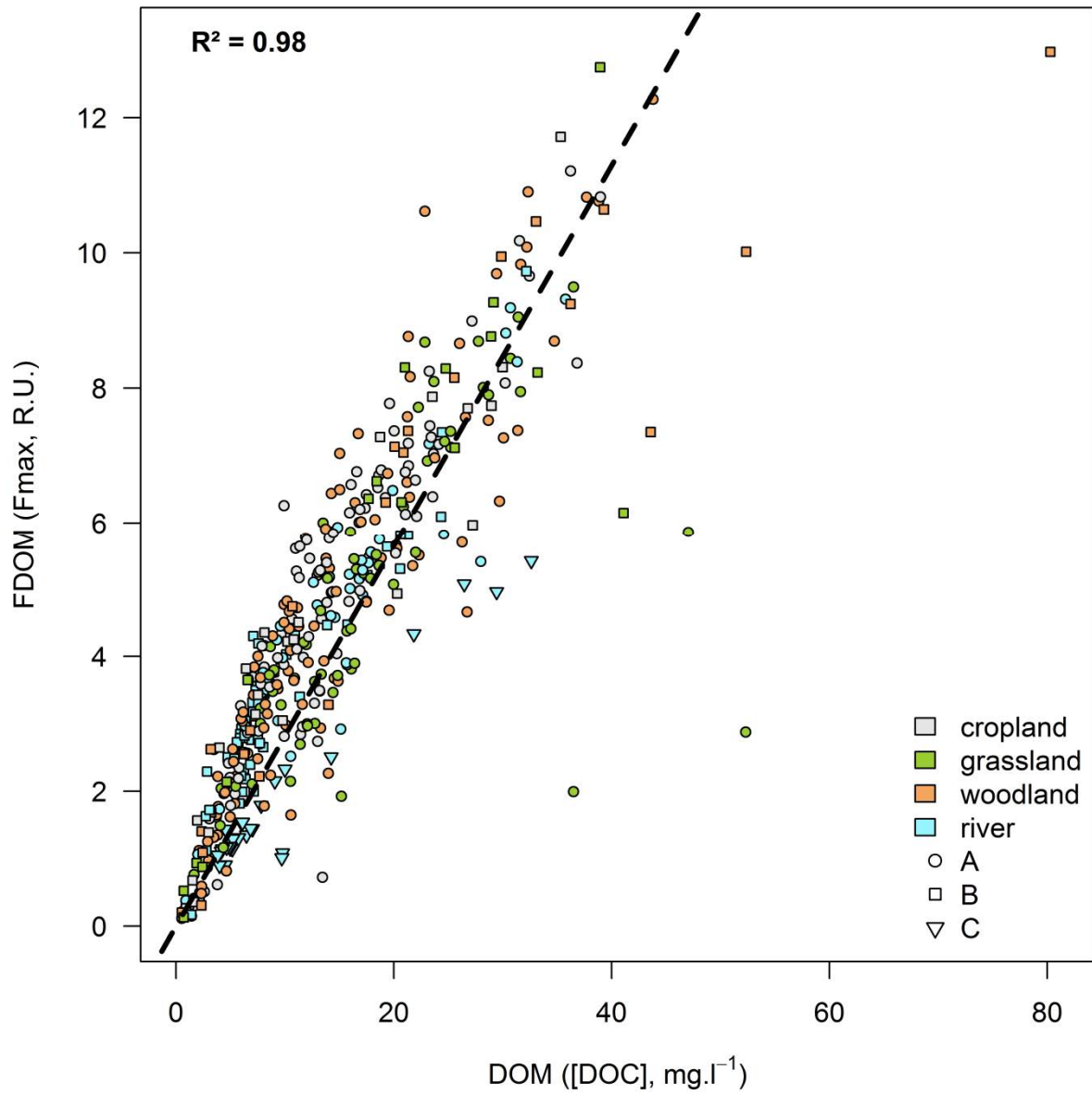


Figure III-9. Fluorescent dissolved organic matter (FDOM in raman units, R.U.) – concentrations in dissolved organic carbon ([DOC]) relationship for the whole dataset used in this study.

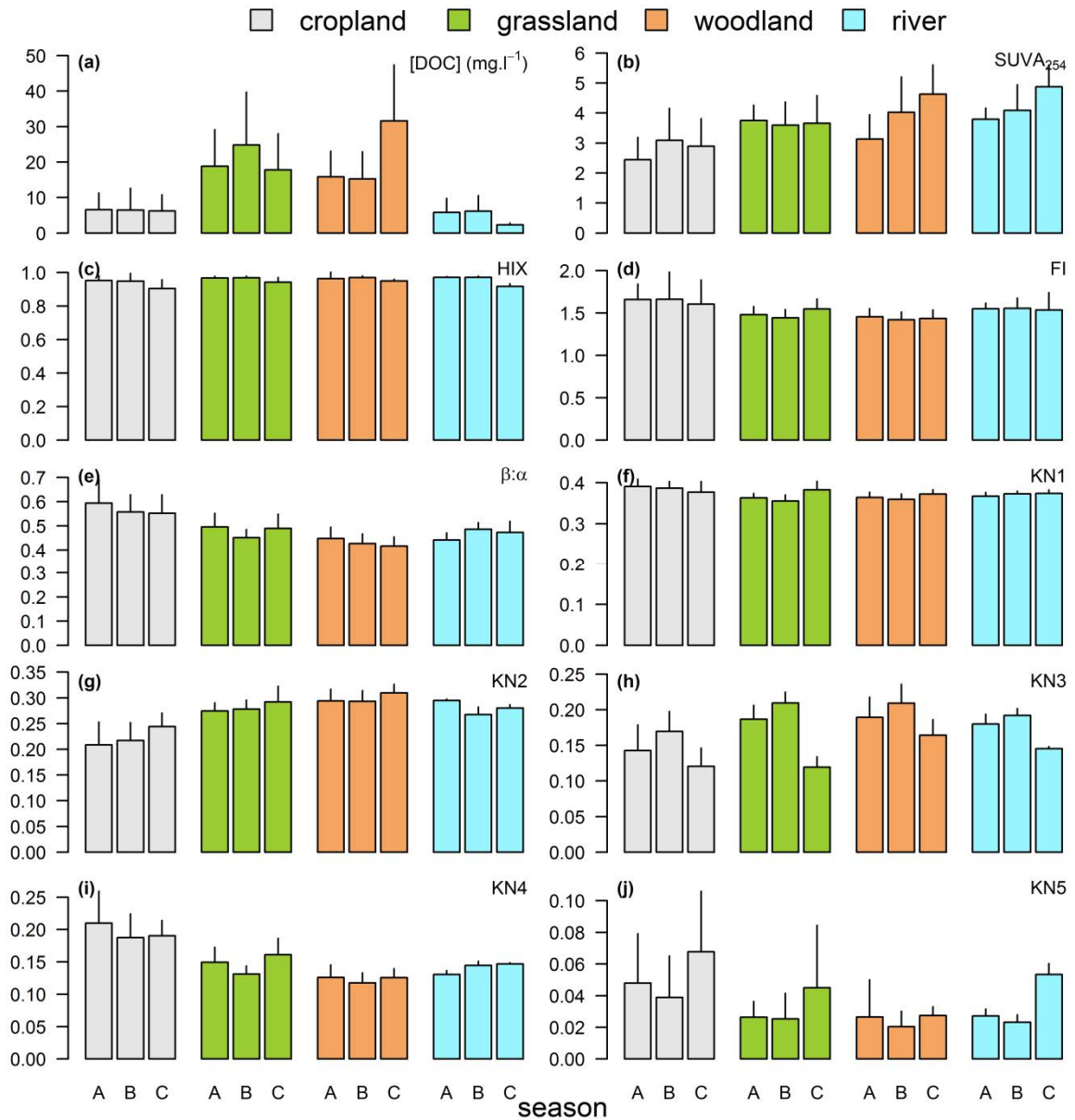


Figure III-10. Seasonal variation in dissolved organic matter (DOM) properties. DOM properties are DOC concentrations ([DOC]); (a), absorbance index (b), fluorescence indices (c-e), and proportional scores of PARAFAC components (f-j) for soils averaged by land use (cropland in light grey, grassland in green, woodland in light brown) and stream water sampled manually during field campaigns (light blue). Bar presents the standard deviation associated to the mean.

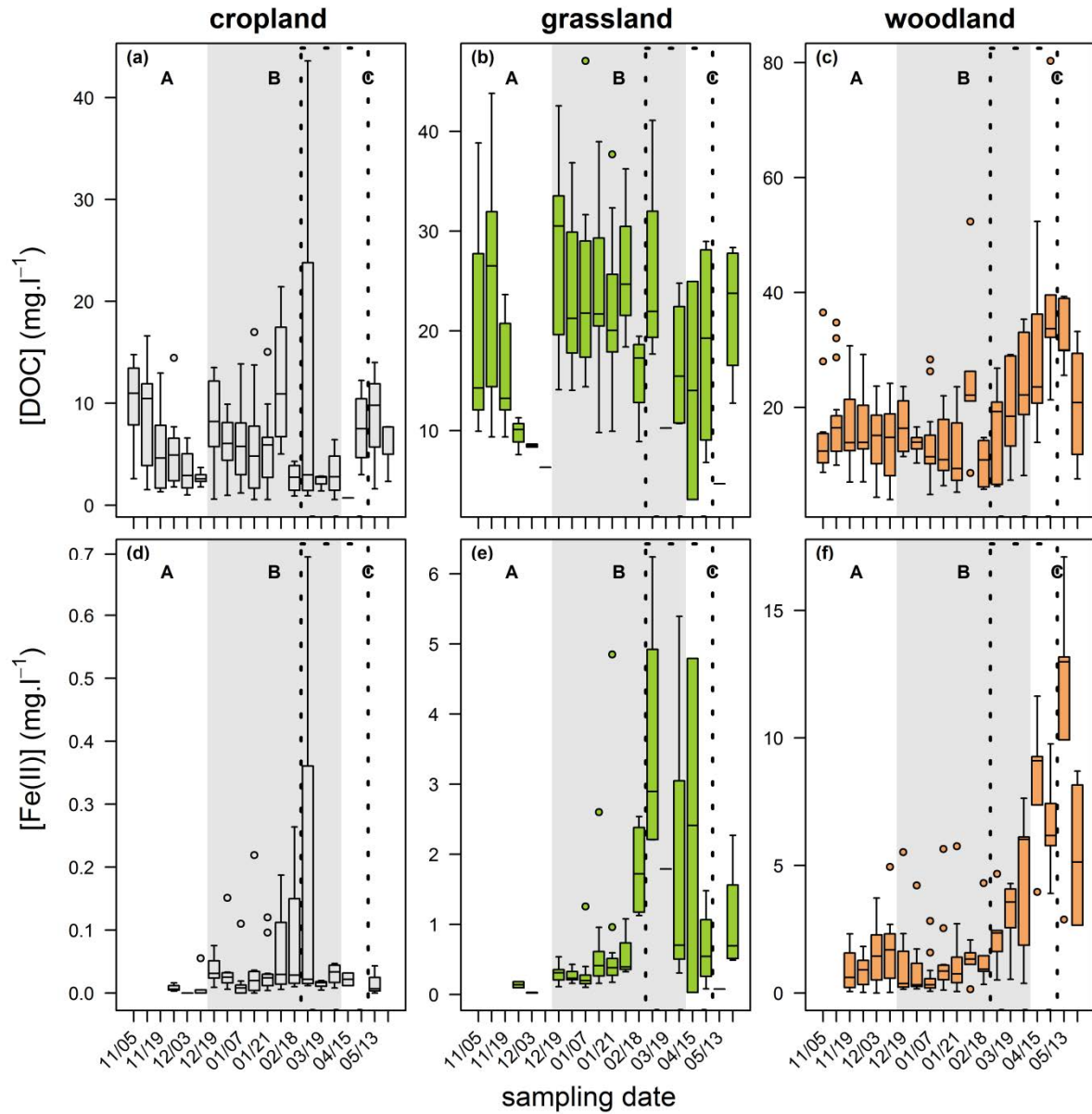


Figure III-11. Temporal dynamics for DOC (a, b, c) and Fe^{2+} (d, e, f) concentrations (mg.l^{-1}) for cropland (light grey), grassland (green), and woodland (light brown) soils. Note the changes in y-axis scale.

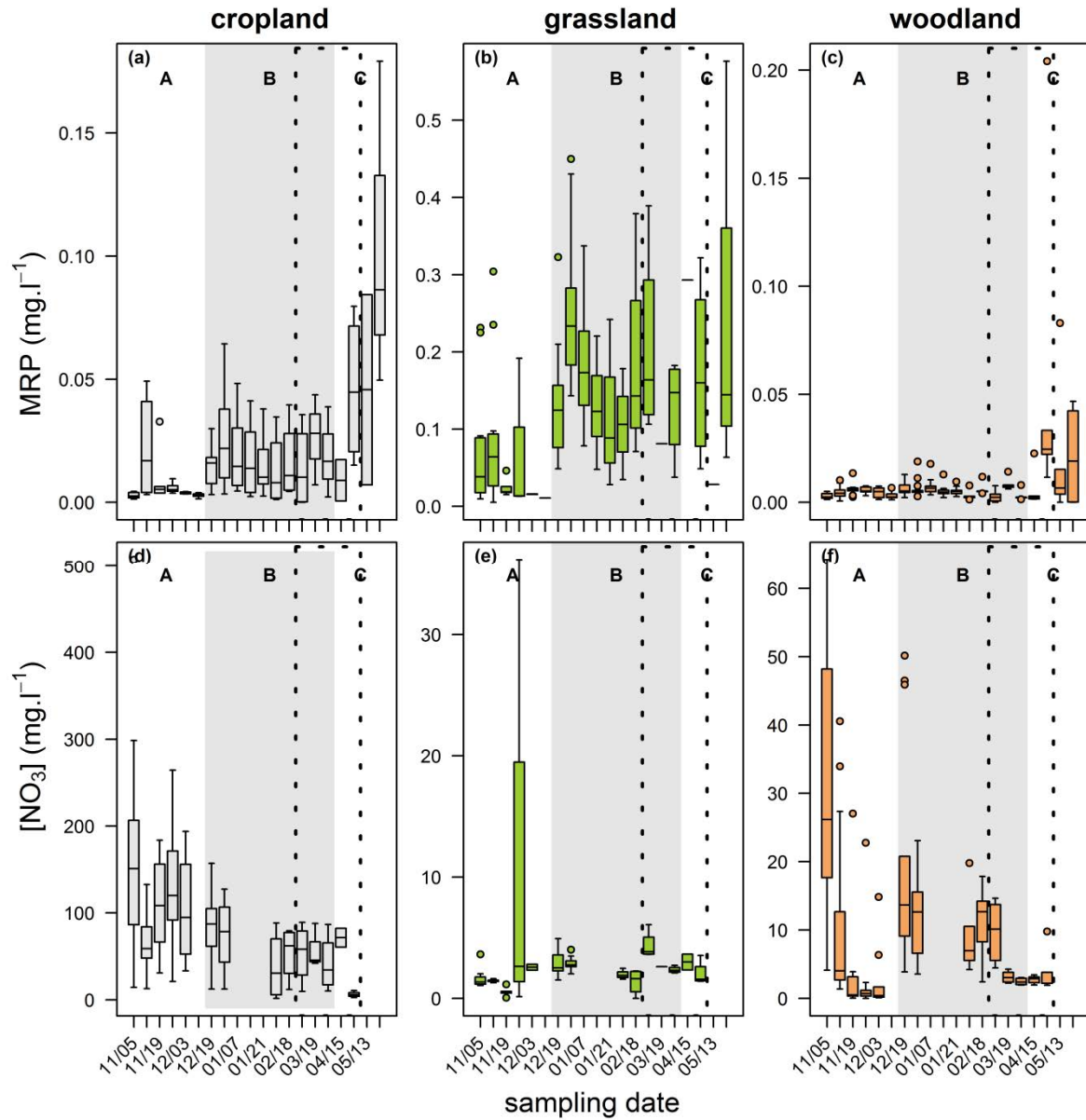


Figure III-12. Temporal dynamics for molybdate reactive phosphorus (MRP) (a, b, c) and NO_3^- (d, e, f) concentrations (mg.l^{-1}) for cropland (light grey), grassland (green), and woodland (light brown) soils. Note the changes in y-axis scale.

IV. Discussion générale

L'état de l'art rappelait le rôle que jouaient les équilibres existant dans les sols entre processus de formation et de transfert sur les dynamiques des matières organiques dissoutes (MOD) à l'exutoire. Le second chapitre a identifié les principaux facteurs hydro-climatiques de contrôle des variations intra- et interannuelles des descripteurs des exportations des MOD (concentrations et flux). La saison D est dominée par les processus de production (ou formation) qui contrôlent positivement la concentration moyenne de l'année suivante, tandis que la saison B est dominée par les processus d'exportation qui contrôlent négativement la concentration moyenne annuelle. Globalement, la concentration en MOD diminue au cours de l'année hydrologique. La remontée saisonnière de la nappe dans les sols de versant provoque une brève augmentation des concentrations dans la rivière. Chaque année, les périodes d'inter-cruie comme les périodes de crues présentent une dynamique annuelle décroissante des concentrations dans la rivière. Les écoulements à l'origine de ces régimes hydrologiques sont principalement superficiels (surface) pendant les crues tandis qu'ils sont plus profonds (subsurface et profond) en période d'inter-cruie. L'hypothèse avancée est que les stocks de MOD des sources mobilisées par ces différents écoulements diminuent au cours de l'année hydrologique. Réalisé à partir des dynamiques de concentrations en carbone organique dissous (COD) dans la rivière, ce constat a été confirmé par le suivi simultané des dynamiques des MOD dans les solutions de sols et dans les eaux de rivières pendant l'année hydrologique 2013-2014. A partir des moyennes calculées pour chaque date, pour des sols hydromorphes soumis à différents usages (cultures, prairie, bois), les résultats présentés au chapitre 3 ont notamment montré que la remontée saisonnière de la nappe dans les sols de versant était responsable du transfert à la rivière de MOD provenant des sols cultivés. Ces MOD sont relativement enrichies en composés faiblement aromatiques, dérivés de l'activité microbienne (Figure IV-1a). Un enrichissement des sols hydromorphes en MODF aromatiques d'origine végétale résulte de ce transfert différencié des MODF. Présentées en matériel supplémentaire, les variations intra-annuelles des concentrations en MOD dans les horizons de sols ont été assez peu abordées au chapitre 3.

Ce chapitre présente d'abord les limites des méthodes de fluorescence et de modélisation des concentrations moyennes annuelles en COD dans la rivière. Ce dernier point est discuté à partir des concentrations moyennes annuelles des années hydrologiques 2013-2014 et 2014-2015 prédites par le modèle développé au chapitre 2. Les modèles conceptuels présentés dans les chapitres précédents sont ensuite confrontés à des données complémentaires de concentrations en MOD analysées dans les solutions de sols, à différents points du réseau hydrographique et pour différentes années hydrologiques. Les concentrations des solutions de sols seront mises en regard (i) de leur organisation spatiale ; (ii) des dynamiques qualitatives des MOD constatées au chapitre précédent ;

(iii) des dynamiques quantitatives et qualitatives enregistrées dans les rivières à l'aval des points de prélèvement des solutions de sol ; et (iv) des variations interannuelles des concentrations de la rivière rapportées au chapitre 2. Outre le suivi réalisé durant l'année 2013-2014 (chapitre 3), cet exercice s'appuie sur un suivi de la quantité et de la qualité des MOD des eaux de sols et de rivières reconduit sur l'année 2014-2015 (Figure IV-1b). Le modèle PARAFAC présenté au chapitre 3 et développé à partir des MODF ne comprend toutefois pas les échantillons de cette dernière année. Seules les données de spectroscopie d'absorption (l'absorbance spécifique à 254 nm, $SUVA_{254}$) seront donc exploitées pour décrire l'évolution de la composition des MOD (MODC) pour cette année. Des contributions aux exportations moyennes annuelles de MOD sont enfin proposées pour les différentes sources de MOD caractérisées au cours de ce travail. La Figure IV-1a rappelle l'organisation spatiale des abondances relatives des types de MOD (MODF et MODC). Cette organisation dépend notamment de l'occupation des sols hydromorphes et de la profondeur.

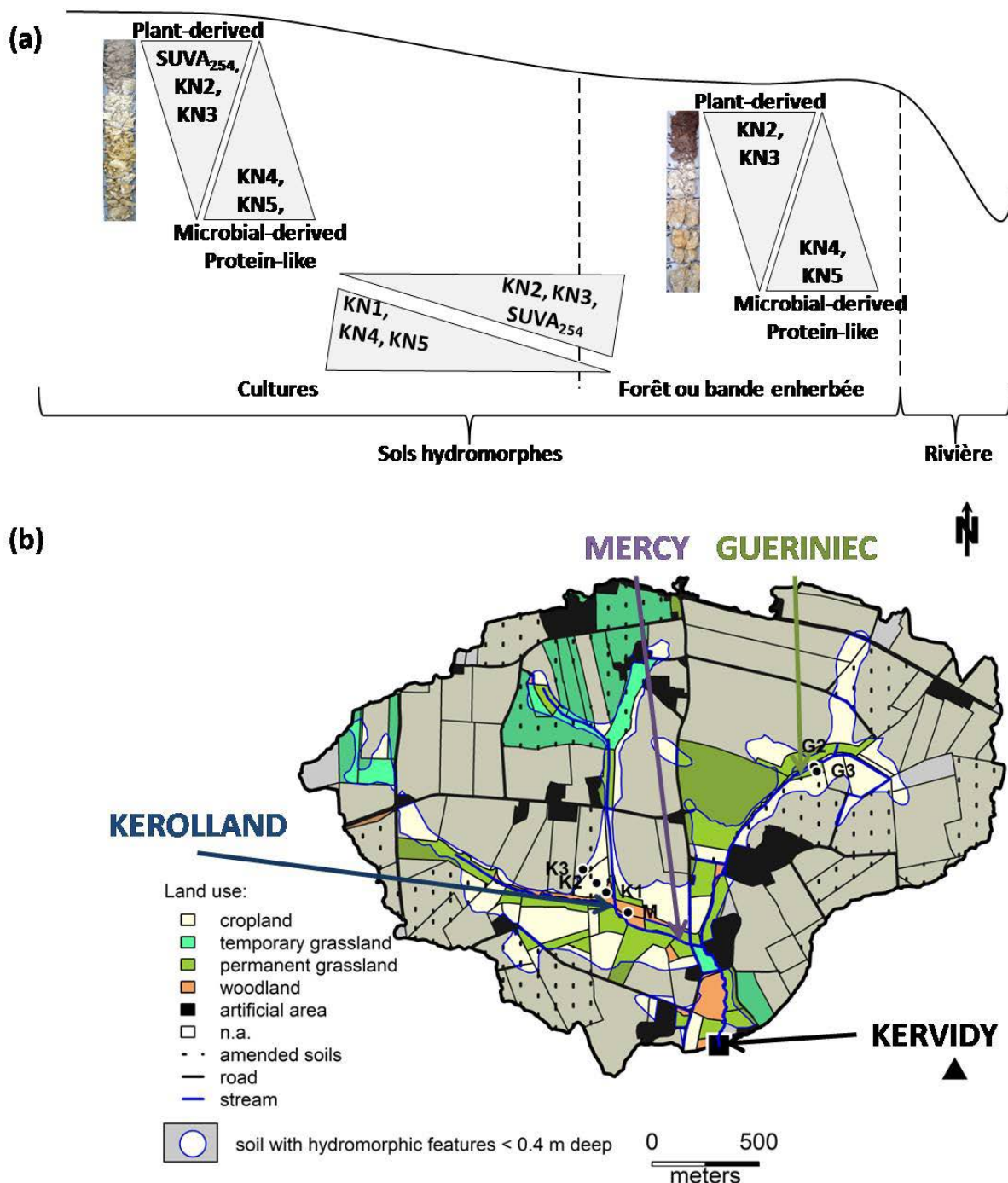


Figure IV-1. Rappels sur la variabilité spatiale des propriétés des matières organiques dissoutes (MOD) et sur la localisation des points échantillonnés.

(a) Variabilité spatiale de la composition des MOD déterminée d'après les fluorophores identifiés par modélisation PARAFAC (KN1-5) et de l'absorbance spécifique mesurée à 254 nm (SUVA₂₅₄). **(b)** Localisation des points d'échantillonnage sur le bassin versant de Kervidy-Naizin. Les points de rivière renseignés par des flèches indiquent l'emplacement des prélèvements des eaux de ruisseau, en aval des transects sur lesquels les eaux du sol ont été échantillonnées.

1 Limites des méthodes utilisées

1.1 Limites de la fluorescence

1.1.1 Les MOD fluorescentes sont-elles représentatives des MOD ?

Deux éléments incitent à se poser la question de la représentativité des MOD fluorescentes (MODF) :

- La proportion des MOD qui fluoresce n'est pas mesurable. Les variations observées ne sont donc qu'indicatives.
- Parmi les MODF, celles dérivant des matériels végétaux (des composés de la lignine par exemple) représentent une part importante de l'ensemble des MOD d'origine végétale (fluorescent et non fluorescent). En revanche, les MODF dérivant de l'activité microbienne ne représente qu'une faible part de l'ensemble des MOD d'origine microbienne (Figure IV-2). Les MODF dérivant de matériels végétaux sont donc plus représentatives de l'ensemble des MOD d'origine végétale que ne le sont les MODF dérivant de l'activité microbienne pour l'ensemble des MOD d'origine microbienne.

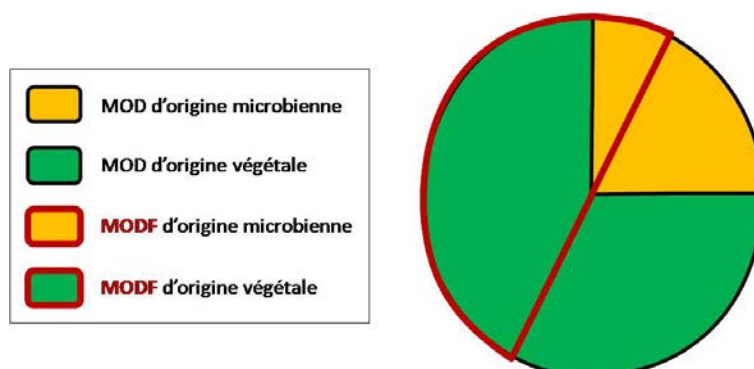


Figure IV-2. Représentativité des matières organiques dissoutes fluorescentes (MODF).

Les MODF ne représentent qu'une fraction des matières organiques dissoutes (MOD). Au sein de cette fraction, les MODF d'origine végétale sont mieux représentées que les MODF d'origine microbienne. D'après des échanges avec L. Jeanneau.

Malgré ces éléments, les dynamiques observées pour les MODF sont souvent attribuées à l'ensemble des MOD. En d'autres termes et en prenant un exemple, cela suppose qu'un fluorophore représentatif de MODF *protein-like*, varie linéairement avec l'ensemble des MOD *protein-like*. Pourtant, au sein des MODF *protein-like*, des fluorophores *tryptophan-like* et *tyrosine-like* peuvent être distingués, et des divergences sont fréquemment rencontrées pour ces différentes MODF *protein-like* (Hunt and Ohno, 2007 ; Cory and Kaplan, 2012). Cory and Kaplan (2012) ont ainsi montré à partir d'incubation d'eau de rivière que 73% des MODF *tryptophan-like* de ces eaux n'étaient pas biodégradées, alors que 100% des MODF *tyrosine-like* étaient biodégradées au cours de l'incubation. De même, bien que plusieurs fluorophores sont identifiés comme dérivés de la biomasse végétale, tous ne sont pas formés, consommés, ou dégradés aux mêmes rythmes (Stedmon and Markager, 2005). Les fluorophores permettent surtout d'apprécier la diversité de réactivité des MOD. On

comprend donc que la construction de modèles PARAFAC robustes, capables de décomposer un jeu de données en un nombre important de composantes de fluorescence permet d'améliorer l'appréciation de la diversité des réponses des MOD à différents processus (transfert, photo-dégradation, biodégradation). La comparaison des résultats issus de la fluorescence à d'autres méthodes analytiques est un autre moyen de consolider ces observations. Cette inter-comparaison de méthodes analytiques n'a pas été réalisée dans ce travail, mais paraît être une étape indispensable à la consolidation des résultats présentés.

1.1.2 La conservativité des MOD au cours de leur transfert depuis les sols

La méthode de traçage des MOD à partir de l'étude des MODF exposée au chapitre 3 repose sur l'hypothèse de conservativité des propriétés de ces MODF (leur structure moléculaire par exemple). Cette hypothèse implique que chaque type de MODF ne subit aucune transformation au cours de son transfert depuis les sols du bassin, et que les différentes MODF soient transférées ensemble, à la même vitesse jusqu'à l'exutoire du bassin. Les résultats présentés au chapitre 3 soulignent pourtant un enrichissement des sols en MODF aromatiques (dérivées de matériels végétaux) entre les saisons hydrologiques A et B, et un transfert préférentiel de MODF peu aromatiques (dérivée de l'activité microbienne). Les MODF échantillonnées dans la rivière en saison B résultent donc soit d'un transfert effectif de MODF depuis les sols cultivés de versant qui se mélangent aux MODF provenant des sols des zones ripariennes, soit d'un transfert différentiel de MODF provenant uniquement de sols des zones ripariennes et dont l'assemblage dans la rivière présente une signature relativement proche de celle enregistrée dans les sols cultivés de versant. Lambert *et al.* (2013) ont mis en évidence, à partir de l'étude de l'isotope stable du carbone ($\delta^{13}\text{C}$), le transfert aux sols des zones ripariennes et à la rivière de MODF provenant des sols cultivés de versant. Les variations temporelles des signatures isotopiques rapportées dans ces travaux le long du continuum hydrologique versant – zone riparienne – rivière sont en faveur de l'hypothèse d'un transfert conservatif des MODF en saison B, caractérisée par des écoulements préférentiels latéraux. L'analyse de ces données de composition des MOD combinée à celles d'autres solutés (l'ion chlorure par exemple) permettrait de tester et de consolider cette hypothèse.

Les données de MODF exploitées au chapitre 3 pour les eaux de rivière de différentes crues de l'année 2013-2014 présentent de faibles variations de composition. L'outil de fluorescence ne semble pas pouvoir distinguer des changements fins dans les chemins d'écoulement que suit l'eau au cours des épisodes de crue. Cependant, à partir de l'étude de 2 crues sur le bassin de Kervidy-Naizin, Durand and Torres (1996) suggèrent qu'en conditions très humides, prédomine un effet piston qui conduit au transfert préférentiel d'eau provenant des zones humides ripariennes. L'année 2013-2014 pendant laquelle les MODF exportées en crues ont été suivies était une année très humide. Un effet piston intervenant durant les crues de cette année pourrait expliquer la stabilité de la composition

des MODF de la rivière et les similitudes de composition que présentent ces MODF avec celles des sols des zones ripariennes.

1.2 Limites de la modélisation des concentrations moyennes annuelles

Les conditions hydro-climatiques des années hydrologiques 2013-2014 et 2014-2015, pendant lesquelles un suivi intensif des solutions de sol et des eaux a été réalisé, sont caractérisées par rapport à celles des années exploitées au chapitre 2 (Tableau IV-1). L'année 2013-2014, sur laquelle s'appuiera la majorité des résultats présentés ci-après, est une année extrêmement humide (1455 mm de précipitations pour 648 mm lame drainante), tandis que l'année 2014-2015 était relativement sèche (646 mm de précipitations pour 309 mm de lame drainante). Les moyennes annuelles calculées sur 15 années sont de 861 mm de précipitations pour 341 mm de lame drainante.

Tableau IV-1. Variabilités saisonnière et interannuelle des variables climatiques et hydrologiques et des concentrations en carbone organique dissous (COD).

Saison	00-01	01-02	02-03	03-04	04-05	05-06	06-07	07-08	08-09	09-10	10-11	11-12	12-13	13-14	14-15	Mean	SD
<i>Cumul de précipitations (mm)</i>																	
ABCD	1327.0	680.5	806.0	835.0	488.0	637.5	888.5	843.0	831.0	877.0	853.0	764.0	990.0	1455.0	646.0	861.4	249.3
<i>Température moyenne (°C.jour⁻¹)</i>																	
ABCD	11.4	11.3	12.1	11.2	11.5	11.2	11.6	10.2	10.3	10.2	11.2	11.1	10.9	11.8	11.3	11.2	0.6
D	n.a.	15.8	17.5	12.1	16.7	15.5	11.7	13.9	15.6	15.2	15.2	14.3	14.8	15.6	n.a.	14.9	1.6
<i>Lame drainante (mm)</i>																	
A	3.6	35.1	4.3	14.8	3.5	0.0	1.7	15.6	10.1	0.4	5.9	0.2	7.5	17.1	5.0	8.3	9.3
B	683.7	111.9	358.0	178.7	77.5	108.4	307.0	256.6	216.2	372.3	179.6	116.4	426.5	570.4	247.7	280.7	176.4
C	53.8	72.5	57.8	49.6	29.9	55.2	133.5	32.5	48.1	35.2	29.5	18.4	45.0	59.9	56.6	51.8	26.8
ABC	741.1	219.4	420.0	243.1	111.0	163.6	442.2	304.7	274.4	407.9	215.0	134.9	479.0	647.5	309.2	340.9	182.8
<i>Débit moyen (L.s⁻¹)</i>																	
A	10.2	17.6	27.0	30.0	14.3	n.a.	3.6	18.8	9.9	4.2	9.6	2.6	53.0	22.1	22.7	17.5	13.4
B	208.5	109.4	165.1	123.6	34.3	50.0	158.3	96.4	98.1	142.7	90.1	43.1	133.6	302.3	112.4	124.5	68.3
C	21.1	34.5	33.1	16.4	15.4	42.3	41.4	24.9	24.6	27.7	21.2	14.3	31.1	22.8	34.5	27.0	8.9
ABC	119.7	42.9	103.1	49.1	25.0	47.1	78.4	63.5	52.9	102.8	53.7	33.3	99.0	122.4	72.5	71.0	31.6
<i>Durée (jours)</i>																	
A	n.a.	113	9	28	14	0	27	47	58	5	35	4	8	43	29	30.0	29.8
B	122	58	123	82	128	123	110	151	125	148	113	153	181	107	125	123.3	29.4
C	115	119	99	171	110	74	183	74	111	72	79	73	82	149	93	106.9	36.0
D	38	96	168	39	163	129	71	20	130	112	200	76	122	42	n.a.	100.4	55.3
<i>Niveau piézométrique moyen dans la zone de bas de versant (m sous la surface du sol)</i>																	
A	n.a.	0.085	0.176	0.109	0.136	n.a.	0.247	0.099	0.123	0.216	0.332	0.241	0.104	0.049	0.136	0.158	0.080
B	n.a.	-0.039	-0.024	-0.006	-0.035	0.039	-0.028	-0.018	-0.008	0.003	0.001	0.049	-0.012	-0.010	-0.006	-0.007	0.025
C	0.152	0.078	0.112	0.193	0.048	0.099	0.129	0.222	0.091	0.140	0.115	0.061	0.097	0.289	0.097	0.128	0.064
D	0.524	0.846	1.945	0.444	1.147	1.186	0.344	0.340	0.866	1.501	1.378	0.640	1.444	0.516	n.a.	0.937	0.503
<i>Niveau piézométrique moyen dans la zone de haut de versant (m sous la surface du sol)</i>																	
A	n.a.	2.799	3.731	1.940	3.266	n.a.	3.266	2.787	2.729	3.731	3.308	3.731	2.968	1.303	3.057	3.114	-0.546
B	n.a.	1.620	1.367	1.224	1.901	1.767	1.118	1.483	1.707	1.221	1.415	1.901	1.356	0.766	1.421	1.507	-0.269
C	2.729	2.420	2.358	2.467	2.383	1.896	2.062	2.370	2.377	2.348	2.054	2.195	2.308	2.610	2.164	2.305	-0.212
D	3.525	3.370	3.442	3.300	3.258	3.086	3.182	3.034	3.179	3.282	3.185	3.240	3.473	3.338	n.a.	3.257	-0.141
<i>Concentration moyenne de COD pondérée des débits (mg C.l⁻¹)</i>																	
A	9.0	4.9	9.2	8.7	13.1	n.a.	8.7	5.2	11.9	9.4	11.0	9.4	10.3	7.7	19.2	9.8	3.5
B	5.5	6.5	6.1	6.3	5.2	6.1	6.4	5.4	5.4	5.8	6.5	8.1	5.4	5.2	6.4	6.0	0.8
C	2.4	2.7	2.2	3.5	3.2	3.5	4.5	3.1	2.9	2.4	2.7	3.8	2.5	4.2	5.2	3.3	0.9
ABC	5.4	4.9	5.5	5.9	4.9	5.2	5.9	5.2	5.0	5.6	6.1	7.5	5.1	5.2	6.7	5.6	0.7

L'application aux années 2013-2014 et 2014-2015 du modèle développé au chapitre 2 (équation 1) (Humbert *et al.*, 2015) à partir des années 2001-2002 à 2012-2013 (Figure IV-3) a pour but de vérifier que les dynamiques et les contrôles des concentrations de ces années sont similaires à ceux précédemment identifiés.

$$(1) \quad \overline{[DOC]} = 0.006 \times Dduration + 12.659 \times WetlandGWdepthinB + 2.16 \times WetlandGWdepthinA + 4.73$$

Si la concentration moyenne annuelle en COD modélisée pour l'année 2013-2014 est légèrement surestimée, celle modélisée pour l'année 2014-2015 est largement sous-estimée. Etant donné les variables sur lesquelles reposent le modèle (durée de la saison D, profondeur de nappe moyenne en saison B, et profondeur de nappe moyenne en saison A) et leur interprétation, cela est donc lié à une sous-estimation de la production estivale de MOD ou à une surestimation des exportations.

Le modèle développé était un modèle explicatif et n'avait donc pas pour objectif la prédiction, mais une telle erreur pose question. Plusieurs éléments sont à souligner pour cette année 2014-2015. Son contexte hydro-climatique est très semblable à celui de l'année 2001-2002 (Tableau IV-1). Toutes deux sont relativement sèches et succèdent à une année extrêmement humide et une saison sèche (D) très courte. Le modèle prédit d'ailleurs des concentrations proches de celles observées et prédites pour l'année 2001-2002. La saison A de l'année 2001-2002 était en revanche très longue (113 jours), quand celle de l'année 2014-2015 a été très courte (29 jours). A l'inverse, la saison B de l'année 2001-2002 était courte (58 jours) et responsable d'une faible lame drainante (112 mm) relativement à celle de l'année 2014-2015 (125 jours pour 248 mm). Le passage de circulations d'eau verticales, caractéristiques de la saison A, à des circulations d'eau latérales, caractéristiques de la saison B, se fait donc plus rapidement en 2014-2015 qu'en 2001-2002. En 2001-2002, les horizons minéraux non saturés, peuvent se comporter sur un temps plus long comme des puits pour les MOD drainées depuis les horizons sus-jacents dont l'humidité est à la capacité au champ. Les MOD qui peuvent s'adsorbées aux surfaces réactives des horizons minéraux en saison A (Rumpel and Kogel-Knabner, 2011 ; Kaiser and Kalbitz, 2012 ; Chasse *et al.*, 2015) seraient moins facilement transférées en saison B, après remontée des niveaux de nappe et mise en place de transferts préférentiels latéraux. En 2014-2015 en revanche, la mise en place précoce d'écoulements latéraux a pu réduire les flux de COD verticaux vers les horizons minéraux puits. L'effet négatif de la variable « *cumul des précipitations de la saison A* » (*cumulative rainfall in A*) identifié dans la régression PLS réalisée sur la concentration moyenne annuelle de COD (Figure II-6a) pourrait notamment être interprété dans ce sens. L'absence de prise en compte de cette variable dans le modèle final pourrait expliquer ces différences.

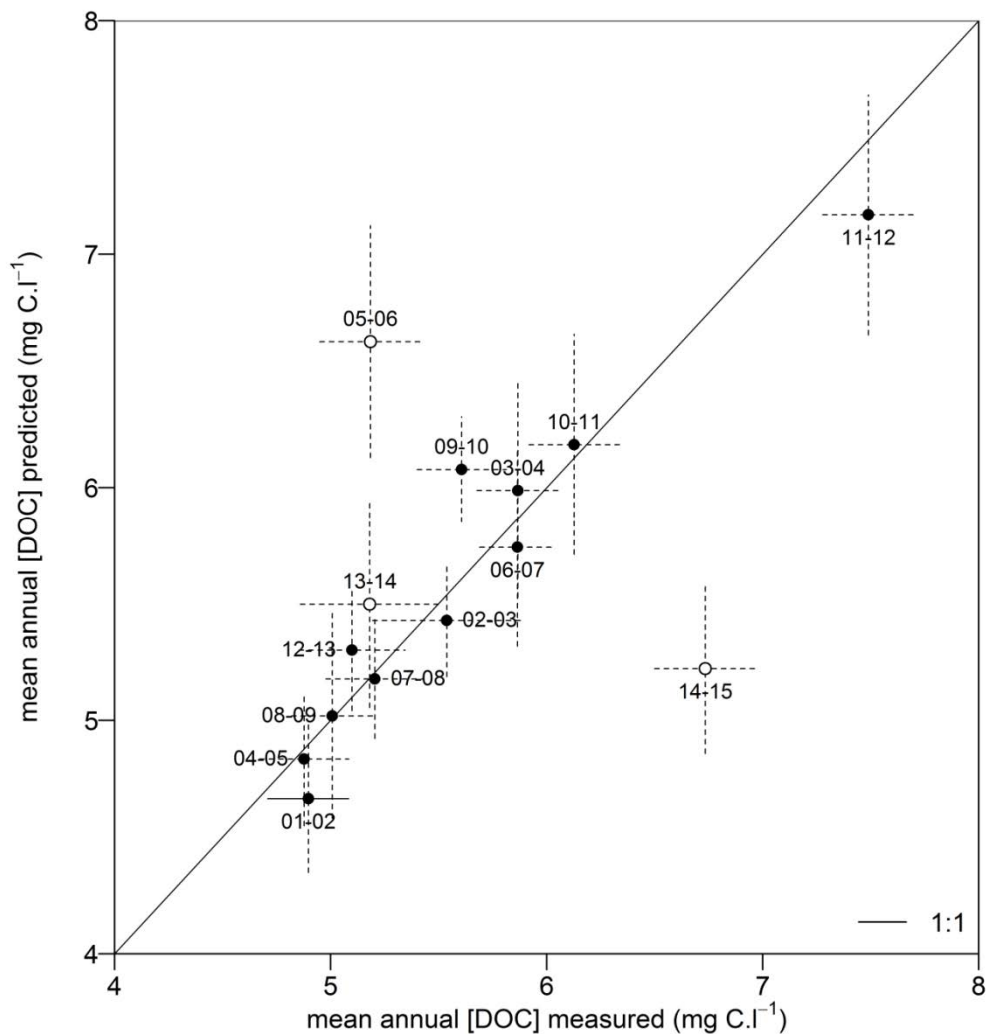


Figure IV-3. Relation entre concentration moyenne annuelle mesurée et concentration moyenne annuelle prédite. Cette relation est établie d'après l'équation 1, à partir de la durée de la saison sèche, des niveaux de nappe moyens de zone humide des saisons A et B. Le niveau de nappe moyen de la saison A de l'année 2005-2006 a été estimé par la valeur moyenne calculée sur la chronique de données.

Dans ce cadre conceptuel, la concentration moyenne annuelle de l'année 2005-2006, qui ne présente pas de saison A, devrait également être sous-estimée par le modèle. Pourtant, la concentration moyenne de cette année-là (estimée à partir de la moyenne pluriannuelle des profondeurs de nappe moyennes) est surestimée par le modèle. Cette surestimation est associée à la longue saison sèche précédant cette année 2005-2006 (163 jours) et à l'absence de prise en compte d'un facteur pouvant compenser cette production estivale. L'absence de saison A pourrait donc expliquer cette lacune. En regardant de nouveau la variation des niveaux piézométriques de cette année-là (Figure IV-4), on constate que le choix réalisé pour définir la transition entre les saisons A et B pourrait être en cause. Le choix avait été fait de fixer le début de la saison B au tout début du mois de décembre, alors qu'une première remontée de nappe est visible dans les sols du versant. Pourtant la nappe est restée dans ces sols à environ 2 mètres de profondeur jusqu'au milieu du mois de février. Le choix aurait donc pu être fait de débiter la saison B de cette année au moment de cette seconde remontée de nappe, au 18 février 2006. Cette année 2005-2006, relativement sèche

(638 mm de précipitations pour 164 mm de lame drainante) et succédant à une longue saison sèche (163 jours) pourrait être une année clé pour l'identification du rôle de puits joué par les horizons minéraux des sols de versant. Cet « effet puits » serait surtout actif en saison A, au cours de laquelle les écoulements de l'eau dans les sols de versant sont verticaux. Les décisions prises ont donc pu avoir pour conséquence, en excluant l'année 2005-2006 de la construction du modèle final (du fait de l'absence de saison A, et donc de valeur pour les niveaux de nappe moyens associés), de sous-estimer cet « effet puits » des horizons minéraux des sols de versant.

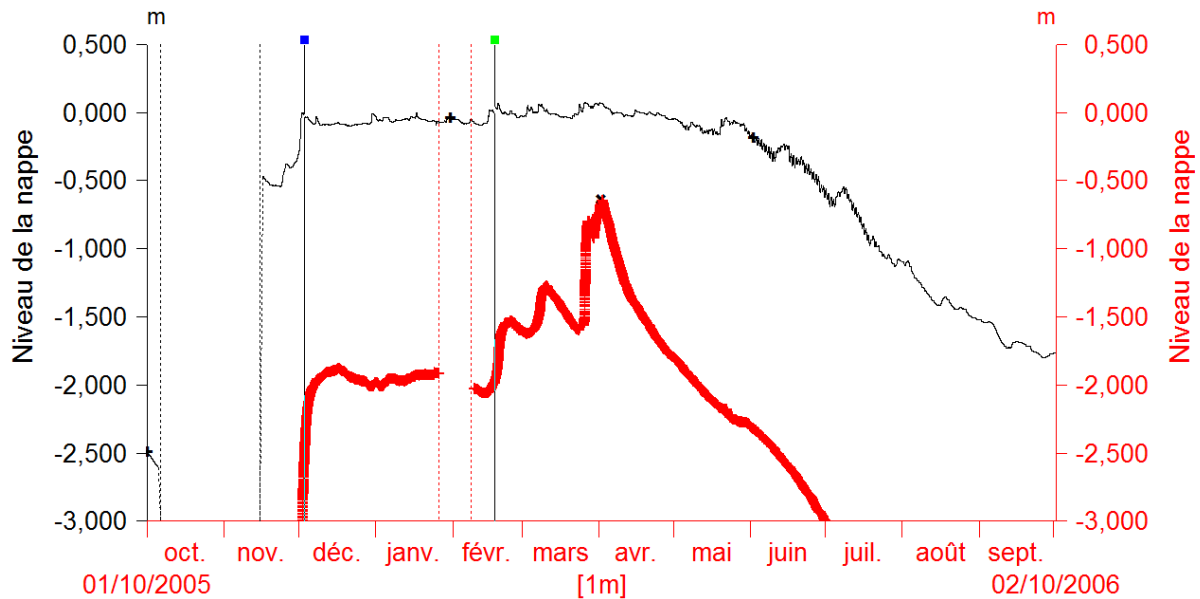


Figure IV-4. Choix possibles de transitions entre saisons A et B pour l'année hydrologique 2005-2006.

La ligne noire présente le niveau de la nappe dans la zone riparienne. Pour la construction du modèle présenté au chapitre 2 (équation 1), le choix avait été fait de débuter la saison B au début du mois de décembre (ligne continue identifiée avec un marqueur bleu), dès la première remontée du niveau de la nappe dans les sols de versant (en rouge). La ligne identifiée avec un marqueur vert présente le second choix possible, mi-février, et correspondant à une seconde remontée du niveau de la nappe dans les sols de versant.

Les fortes concentrations moyennes (pondérées des débits) enregistrées en saisons A ($19,2 \text{ mg.l}^{-1}$) et C ($5,2 \text{ mg.l}^{-1}$) de l'année 2014-2015 pourraient également fournir d'autres pistes de réflexions.

Finalement, l'année 2013-2014 répond aux conditions hydro-climatiques de façon similaire aux années 2001-2002 à 2012-2013. Cela suppose que le schéma conceptuel proposé au chapitre 2 et reposant sur l'existence de deux réservoirs spatialement distribués, un réservoir limité (formation < exportation) dans les sols hydromorphes cultivés et un autre non limité (formation \geq exportation) dans les sols hydromorphes des zones ripariennes peut être discuté. L'importante lame drainante enregistrée en saison B de l'année 2013-2014 permet de discuter de manière privilégiée les processus de transfert. Cette saison sera exploitée pour décrire les processus contrôlant les dynamiques des MOD dans les sols du bassin et le transfert de ces MOD à la rivière. La quantité et la

qualité (absorbance spécifique à 254 nm, $SUVA_{254}$) des MOD prélevées sur les mêmes sites en 2014-2015 permettront de confirmer ou de discuter les observations réalisées sur l'année 2013-2014.

2 Dynamiques des MOD dans les sols : résultats de processus de formation et de transfert

Les variations annuelles et interannuelles de concentrations et de flux enregistrés à l'exutoire résultent d'équilibres entre processus de formation des MOD dans les sols et du transfert de ces MOD. En saison D, alors que la nappe ne circule plus dans les horizons organo-minéraux des sols des zones ripariennes, la formation de MOD dans les sols est le processus dominant. Les résultats du chapitre 2 laissent supposer que les stocks de MOD formés sur cette saison sont positivement corrélés à la concentration moyenne enregistrée dans la rivière au cours de l'année suivante. En saison B, l'exportation de ces MOD par l'eau qui traverse les sols du bassin et qui contribue à la lame drainante est le processus dominant. La diminution progressive des stocks de MOD des sols par ce processus contrôle négativement la concentration moyenne annuelle enregistrée dans la rivière et est chaque année responsable de la diminution des concentrations en MOD des eaux de crue et d'inter-crue. Les écoulements latéraux à l'origine de ces transferts sont principalement superficiels (surface) en crue et plus profonds (subsurface et profond) en inter-crue (Morel *et al.*, 2009). Les stocks des différentes sources de MOD mobilisées par ces écoulements diminuent donc au cours de l'année hydrologique. Réalisé à partir du suivi des MOD du cours d'eau, ce constat doit être confirmé par l'étude *in situ* des MOD des sols.

2.1 Dynamiques des MOD des sols en saison B

2.1.1 Description de la variabilité spatiale et temporelle des concentrations

Le protocole présenté au chapitre 3 permet de suivre au cours des saisons hydrologiques (A, B et C) des horizons de sols hydromorphes soumis à différents usages. Des différences de concentrations en MOD sont observées dans ces sols de zones humides (Figure IV-5) et s'organisent selon le gradient suivant : zones humides enherbées (Guériniac amont et aval) > zones humides boisées (Mercy et Kerolland aval) > zones humides cultivées (Kerolland amont). Parmi les sols de zones humides boisées, ceux du Mercy présente, en moyenne, des concentrations plus élevées que ceux de Kerolland ($19,3 \pm 6,3 > 12,5 \pm 10,3 \text{ mg.l}^{-1}$). Les concentrations en MOD diminuent de la surface à la base de chacun de ces profils de sols. Cette diminution suit celle des teneurs en matières organiques des sols et est en accord avec les gradients rapportés par ailleurs (Sanderman *et al.*, 2009 ; Lambert *et al.*, 2011 ; Kaiser and Kalbitz, 2012 ; Camino-Serrano *et al.*, 2014).

Au cours des saisons A et B, les concentrations en MOD diminuent dans l'ensemble des horizons des sols des transects de Kerolland et de Guériniac. Cette dynamique est toutefois ponctuée

par (i) des augmentations de concentrations synchrones avec les mouvements de remontée de la nappe dans les sols de haut de versant (entre le 19/12/2013 et le 27/12/2013, lors de la transition entre saisons A et B, et entre le 04/02/2014 et le 18/02/2014); (ii) la formation de MOD en conditions réductrices (04/03/2014 pour l'horizon Sg des sols situés en amont du transect de Guériniec par exemple; Figures IV-4 and IV-5). Les horizons des sols du Mercy, en revanche, présentent des concentrations en MOD globalement stables ou qui augmentent. Ces différences de dynamique peuvent s'expliquer par (i) des conditions redox contrastées; (ii) des gradients hydrauliques responsables d'apports (depuis des sols situés en amont des sols considérés) et/ou d'exports (depuis les sols considérés) de MOD différents. Le potentiel redox des sols dépendant des conditions d'écoulement de l'eau, ces deux processus sont en réalité liés.

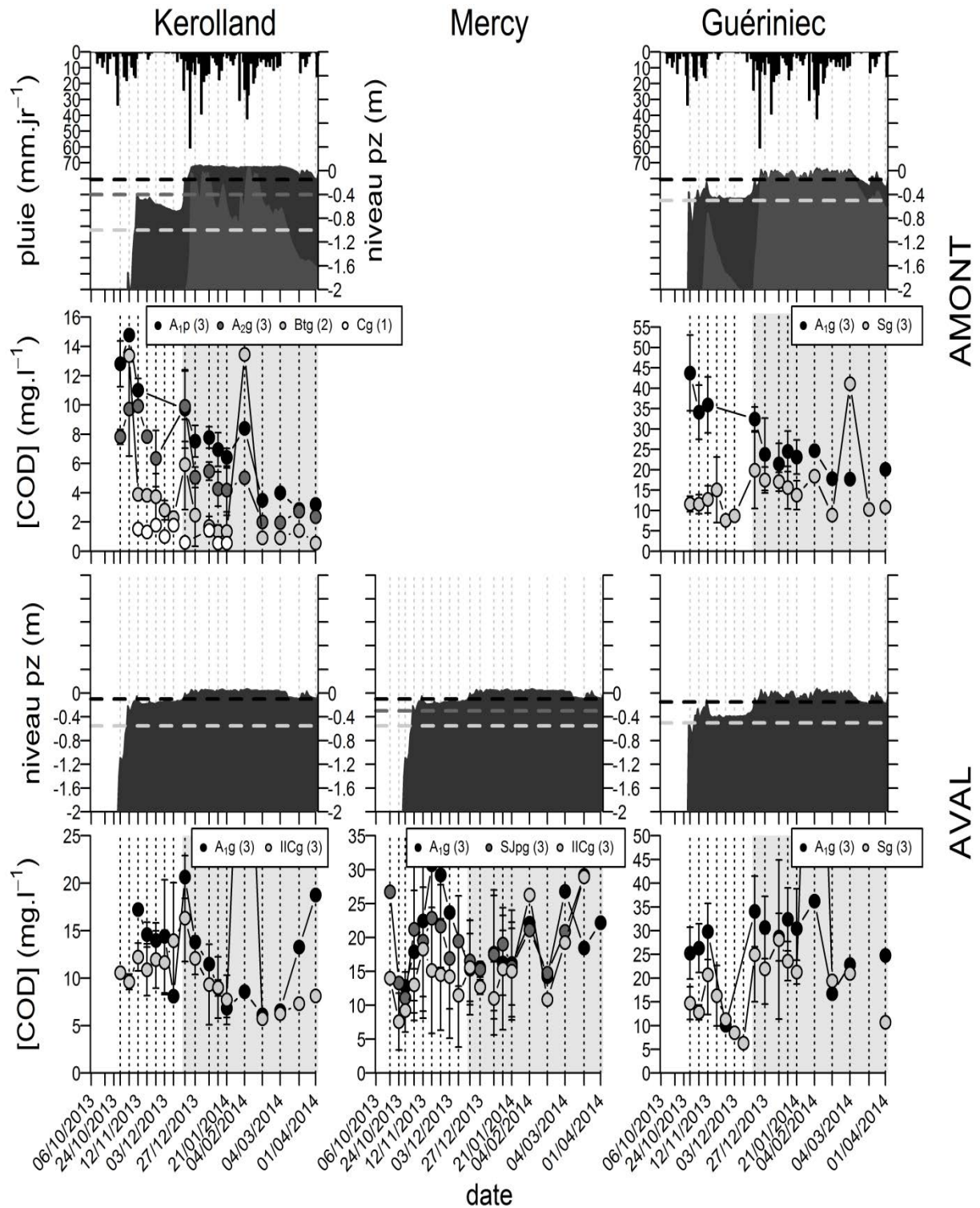


Figure IV-5. Dynamiques intra-annuelles des concentrations en carbone organique dissous ([COD]) au cours des saisons hydrologiques A (fond blanc) et B (fond gris) de l'année 2013-2014.

L'évolution des concentrations est présentée pour différents horizons de sol (renseignés dans les légendes) de 3 sites de prélèvements différents (Kerolland, Mercy, Guériniac). Pour les sites de Kerolland et de Guériniac, un site amont (lignes 1 et 3) et un site aval (lignes 3 et 4) ont été échantillonnés. Les dynamiques des concentrations (lignes 2 et 4, [COD]) se trouvent sous les dynamiques des niveaux piézométriques mesurés à proximité des zones de prélèvement (lignes 1 et 3, niveau pz). Sur les graphiques des lignes 1 et 3, la profondeur de prélèvement des solutions de sol est indiquée par des segments horizontaux pointillés.

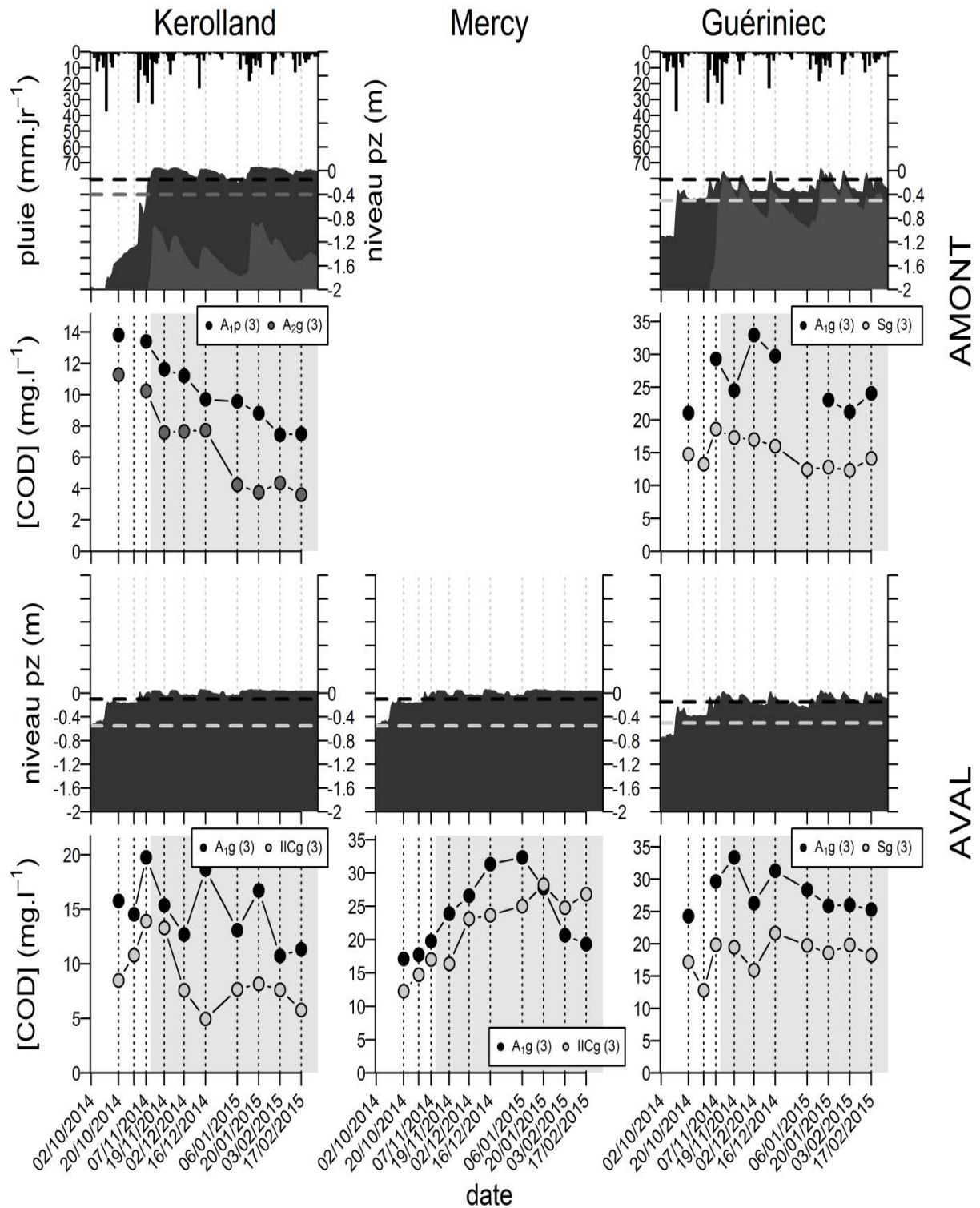


Figure IV-6. Dynamiques intra-annuelles des concentrations en carbone organique dissous ([COD]) au cours des saisons hydrologiques A (fond blanc) et B (fond gris) de l'année 2014-2015.

L'évolution des concentrations est présentée pour différents horizons de sol (renseignés dans les légendes) de 3 sites de prélèvements différents (Kerolland, Mercy, Guériniac). Pour les sites de Kerolland et de Guériniac, un site amont (lignes 1 et 3) et un site aval (lignes 3 et 4) ont été échantillonnés. Les dynamiques des concentrations (lignes 2 et 4, [COD]) se trouvent sous les dynamiques des niveaux piézométriques mesurés à proximité des zones de prélèvement (lignes 1 et 3, niveau pz). Sur les graphiques des lignes 1 et 3, la profondeur de prélèvement des solutions de sol est indiquée par des segments horizontaux pointillés.

2.1.2 Typologie des dynamiques de concentrations en MOD

Pour comprendre l'impact du fonctionnement hydrologique des sols sur la dynamique de leurs concentrations en MOD, nous nous focalisons dans un premier temps sur la saison B de l'année 2013-2014. La dynamique des concentrations est représentée pour chaque horizon de sol échantillonné en fonction du cumul des volumes d'eau drainés à l'exutoire du bassin. Ce choix de représentation est en accord avec l'hypothèse selon laquelle les flux d'eau traversant les sols du bassin contrôlent les exportations de MOD à la rivière. Dans un second temps, cette représentation permet de comparer les dynamiques observées au cours de la saison B de l'année 2013-2014 avec celles observées au cours de la saison B de l'année 2014-2015.

L'étude des concentrations enregistrées en saison B de l'année 2013-2014 permet d'identifier 3 types de dynamiques qui s'organisent spatialement (Figure IV-7) :

- Les horizons de sol situés dans la zone humide riparienne du Mercy présentent des concentrations en MOD à peu près stables ou croissantes (Figure IV-7a). Ces sols situés à l'aval de très faibles pentes sont soumis à de faibles gradients hydrauliques.
- Les horizons superficiels (horizons Ag, Eg) des sols des transects de Kerolland (K3 à l'amont et K1 à l'aval) et de Guériniec (G3 à l'amont et G2 à l'aval) présentent des diminutions prononcées de concentrations en MOD (Figure IV-7b). Ces transects sont plus pentus (pente > 2%) que celui du Mercy (observations de terrain) et sont donc soumis à des gradients hydrauliques plus forts.
- Les horizons plus profonds (horizons Btg, IICg et Sg) des sols de ces mêmes transects (Kerolland et Guériniec) présentent quant à eux des diminutions de concentrations en MOD moins prononcées (Figure IV-7c).

L'organisation spatiale de ces dynamiques est confirmée par les données obtenues sur 2014-2015, année hydrologique moyenne.

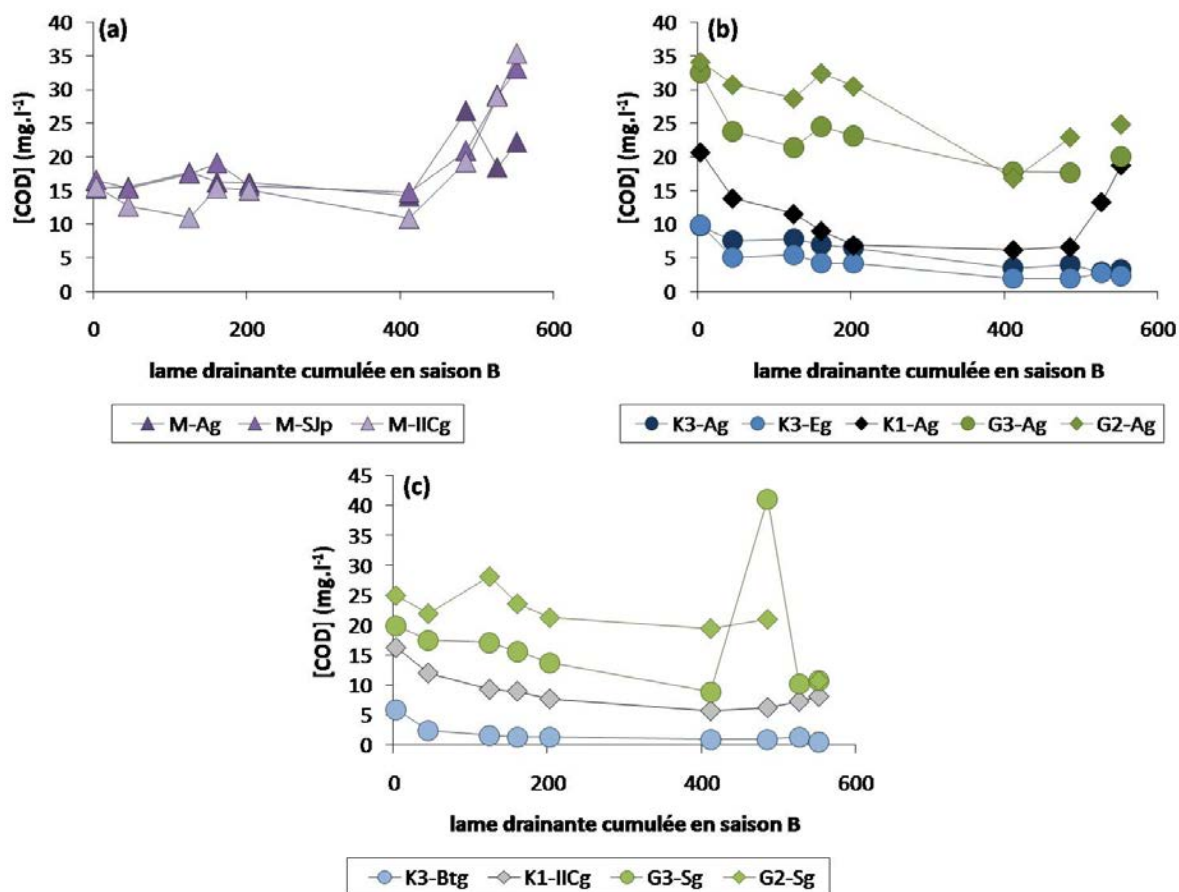


Figure IV-7. Les 3 types de dynamiques de concentrations en matières organiques dissoutes (MOD) identifiés à partir de l'analyse des solutions de sol prélevées en saison B de l'année 2013-2014.

(a) Des concentrations stables ou qui augmentent dans l'ensemble des horizons des sols (Ag, Sjp et IICg) de la zone humide du Mercy (M). (b) Des concentrations qui diminuent de façon prononcées dans les horizons superficiels des sols (Ag et Eg) des transects de Kerolland et de Guériniec (respectivement K et G). (c) Des concentrations qui diminuent légèrement dans les horizons plus profonds des sols (Btg, IICg et Sg) des transects de Kerolland et de Guériniec.

2.1.3 Comparaison de 2 années de dynamiques de concentrations en MOD

La typologie présentée peut être nuancée en comparant deux à deux les dynamiques de concentrations en MOD des horizons de sol reportées pour l'année 2013-2014 avec celles de l'année 2014-2015 (Figure IV-8).

Au cours des saisons A et B de l'année 2014-2015, les teneurs en MOD évoluent globalement à la baisse dans les horizons de sols amont et aval des transects de Kerolland et de Guériniec (Figure IV-8). Seule une augmentation des concentrations qui n'était pas observée en 2013-2014 est constatée dans les horizons profonds (Sg) des sols de Guériniec aval (G2). Les horizons de sol du Mercy présentent une dynamique de concentrations en MOD globalement à la hausse.

2.1.3.1 Les processus de formation de MOD prédominant dans les sols hydromorphes de la zone riparienne du Mercy

Les sols du Mercy, caractérisés par des dynamiques de concentrations stables ou croissantes, sont situés à l'aval d'un versant au relief très peu prononcé et présentent des tâches d'oxydo-

réduction dès la surface (Annexe A-2). L'abondance et la répartition de ces tâches au sein des profils de sols témoignent de leur caractère hydromorphe et de l'instauration de conditions réductrices au cours de l'année hydrologique. Les circulations d'eau dans ces sols seraient donc plus faibles que celles dans les sols des autres zones humides qui ne présentent pas de telles tâches dès la surface. Ces faibles mouvements d'eau sont donc responsables (i) d'une faible exportation de MOD depuis ces sols ; et (ii) de la formation de MOD dans ces sols (Grybos *et al.*, 2009).

Les dynamiques de concentrations en Fer ferreux (Fe^{2+} , ou Fe(II), Figure IV-8b) confirment la mise en place de conditions réductrices favorables à la dissolution des oxy-hydroxides de fer au cours de la saison B des deux années étudiées. Cette réduction a pour conséquence de libérer des MOD (Figure IV-8a, c). Synchrones à cette augmentation des concentrations, l'aromaticité des composés organiques solubilisés augmente (Figure IV-8d). Les MOD formées pourraient donc être des composés végétaux, aromatiques, préférentiellement adsorbés aux minéraux de goethite (oxy-hydroxides de Fer) pendant les phases de désaturation des sols (Chasse *et al.*, 2015).

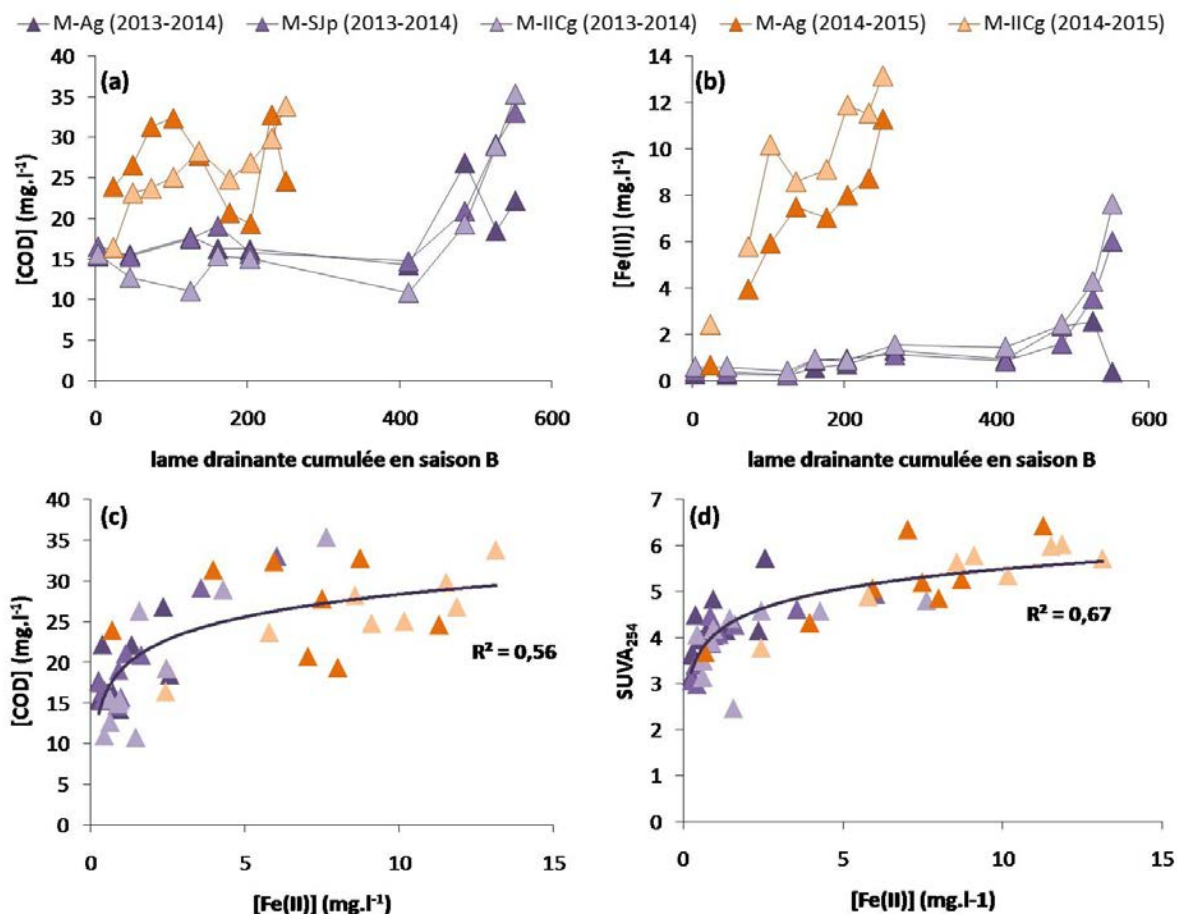


Figure IV-8. Dynamiques de concentrations en matières organiques dissoutes (MOD) et en ion Fe(II) et de l'aromaticité des MOD ($SUVA_{254}$) des horizons de sols de la zone riparienne du Mercy, en saison B.

Dynamiques des concentrations en MOD (a) et en ion Fe(II) (b), relation entre ces variables (c) et relation entre les concentrations en ion Fe(II) et l'aromaticité ($SUVA_{254}$) des MOD formées (d). Les triangles violet et orange représentent les échantillons prélevés respectivement en 2013-2014 et 2014-2015.

2.1.3.2 Le processus d'exportation des MOD prédomine dans les sols hydromorphes de Kerolland et de Guériniéc

Les sols de Kerolland et de Guériniéc, caractérisés par des concentrations qui diminuent en cours de saison B, sont soumis à des pentes relativement plus fortes (> 2%) que celles dominant les sols de la zone riparienne du Mercy. Les sols de ces versant ne présentent que peu ou pas de tâches d'oxydo-réduction à leur surface (0-5 cm ; Annexe A-2). Les circulations d'eau dans ces sols seraient donc plus importantes que celles dans les sols de la zone humide du Mercy.

Les évolutions d'absorbance spécifique ($SUVA_{254}$) dans les horizons superficiels de ces sols (horizons Ag et Eg, Figure IV-9) observées pour les années 2013-2014 et 2014-2015 confirment un changement progressif de la composition des MOD (Figures IV-8). Au cours de la saison B elles deviennent de plus en plus aromatiques. Les MOD échantillonnées en fin de saison B, l'année 2014-2015 après 250 mm d'eau drainés à l'exutoire, sont moins aromatiques ($SUVA_{254} \approx 3$), que celles échantillonnées également en fin de saison B, l'année 2013-2014 après 550 mm d'eau drainés ($SUVA_{254} \approx 5$; Figure IV-9b, f et h). Cette augmentation se fait par paliers (Figure IV-9b). Cette

dynamique est surtout visible pour l'année 2013-2014. Le $SUVA_{254}$ est alors d'abord compris entre 2 et 3 avant d'augmenter jusqu'à des valeurs >4 après la seconde remontée de nappe au milieu du mois de février 2014 (lame drainante cumulée supérieure à 400 mm, Figure IV-9b). En 2014-2015, le $SUVA_{254}$ augmente plus régulièrement pour les MOD de l'horizon K3-Ag (Figure IV-9b). Chaque année, les horizons Ag sont davantage marqués par cette augmentation que les horizons sous-jacents. En complément du transfert préférentiel de MOD faiblement aromatique aux sols situés à l'aval, ce dernier constat laisse à penser que les dynamiques observées d'un site à l'autre et d'un horizon à l'autre sont également pour partie contrôlées par la composition des MOD de l'horizon de sol considéré. Les MOD des sols cultivés (K3, Figures IV-8a-b), enrichies en composés organiques d'origine microbienne, peu aromatiques, s'épuisent plus rapidement que celles des sols de zones boisées (K1, Figures IV-8c-d) ou herbacées (G3 et G2, Figures IV-8 e-h), plus riches en composés organiques d'origine végétale, plus aromatiques et qui peuvent davantage s'adsorber sur la fraction minérale (Chasse *et al.*, 2015).

Le deuxième groupe qui présente une diminution des concentrations en MOD regroupe les horizons superficiels (horizons Ag et Eg) des sols des transects de Kerolland et de Guériniac (Figure IV-7b). Lorsqu'ils sont saturés d'eau, ces horizons localisés en haut des profils de sols, de par leur position dans le versant, sont moins influencés par les flux d'eau et de MOD en provenance des sols de l'amont. Les MOD exportées depuis ces horizons, entraînées vers l'aval, ne sont que peu compensées par les MOD arrivant des sols situés en amont. Les différentes dynamiques de concentrations enregistrées pour les horizons K3-Ag (diminution rapide) et les horizons K3-Eg sous-jacents (diminution plus lente) semblent confirmer cette interprétation (Figure IV-9a). Ces dynamiques globalement bien décrites par des courbes exponentielles décroissantes traduisent un changement dans la vitesse d'épuisement des stocks de MOD de ces horizons de sol. Le ralentissement de cet épuisement en fin de saison B peut s'expliquer (i) par l'atteinte d'une situation d'équilibre entre départ et arrivée de MOD dans ces horizons de sols ; et/ou (ii) par un changement progressif de la composition des MOD restantes dans ces sols (cf. chapitre 3).

Les horizons de sol situés plus en profondeur (horizons Btg, IICg et Sg, Figure IV-7c) sur les transects de Kerolland et de Guériniac constituent le troisième groupe et présentent des dynamiques de concentration en MOD légèrement décroissantes. Ces horizons de sol sont (i) à l'aval (K1-IICg, G3-Sg, G2-Sg) ou dans des pentes plus fortes (K3-Btg) que celles alimentant les sols du Mercy, (ii) souvent caractérisés par des conductivités hydrauliques plus faibles que celles des horizons de surface (Beven, 1997), et (iii) peuvent donc être des points de convergence des flux d'eau. Toutefois, d'après les contextes topographiques des sols du bassin, la circulation de l'eau semble pouvoir être plus importante dans ces horizons de sol que dans ceux de la zone riparienne du Mercy. Les MOD de ces sols devraient donc diminuer rapidement. Pourtant, les pentes faibles de la Figure IV-7c témoignent d'un épuisement relativement lent. Nous formulons donc l'hypothèse que les MOD

exportées depuis ces horizons peuvent être partiellement compensées par les MOD arrivant des sols situés en amont. Lambert et al. (2013) ont notamment montré au cours de la saison B de l'année 2010-2011, le passage de MOD isotopiquement proches des MOS du versant dans les horizons profonds des sols de bas de versant. Ces observations réalisées dans la zone riparienne du Mercy témoignent de l'existence de ce processus de transfert amont-aval. L'augmentation des concentrations de MOD enregistrées dans tous les horizons échantillonnés au 04/02/2014 (Figures IV-5), lors d'une importante remontée de la nappe dans le versant illustre également ce processus. A cette date, les variations de concentrations en MOD sont globalement plus importantes pour les horizons profonds que pour les autres horizons de sol. Les autres hypothèses expliquant cette dynamique sont liées à (i) une saturation plus précoce de ces sols par rapport à ceux du groupe de la Figure IV-7b, et/ou (ii) une différence dans la composition des MOD de ces horizons de sol.

On remarque par ailleurs que les concentrations des horizons profonds (horizons IICg et Sg, Figure IV-9c, e et g) sont plus faibles en 2014-2015 qu'en 2013-2014. Cette différence pourrait être due à un « effet puits » moins important cette année-là (durée de la saison A plus courte en 2014-2015), tel que cela a été discuté dans la première partie de ce chapitre. La vérification de cette hypothèse requiert cependant des investigations supplémentaires.

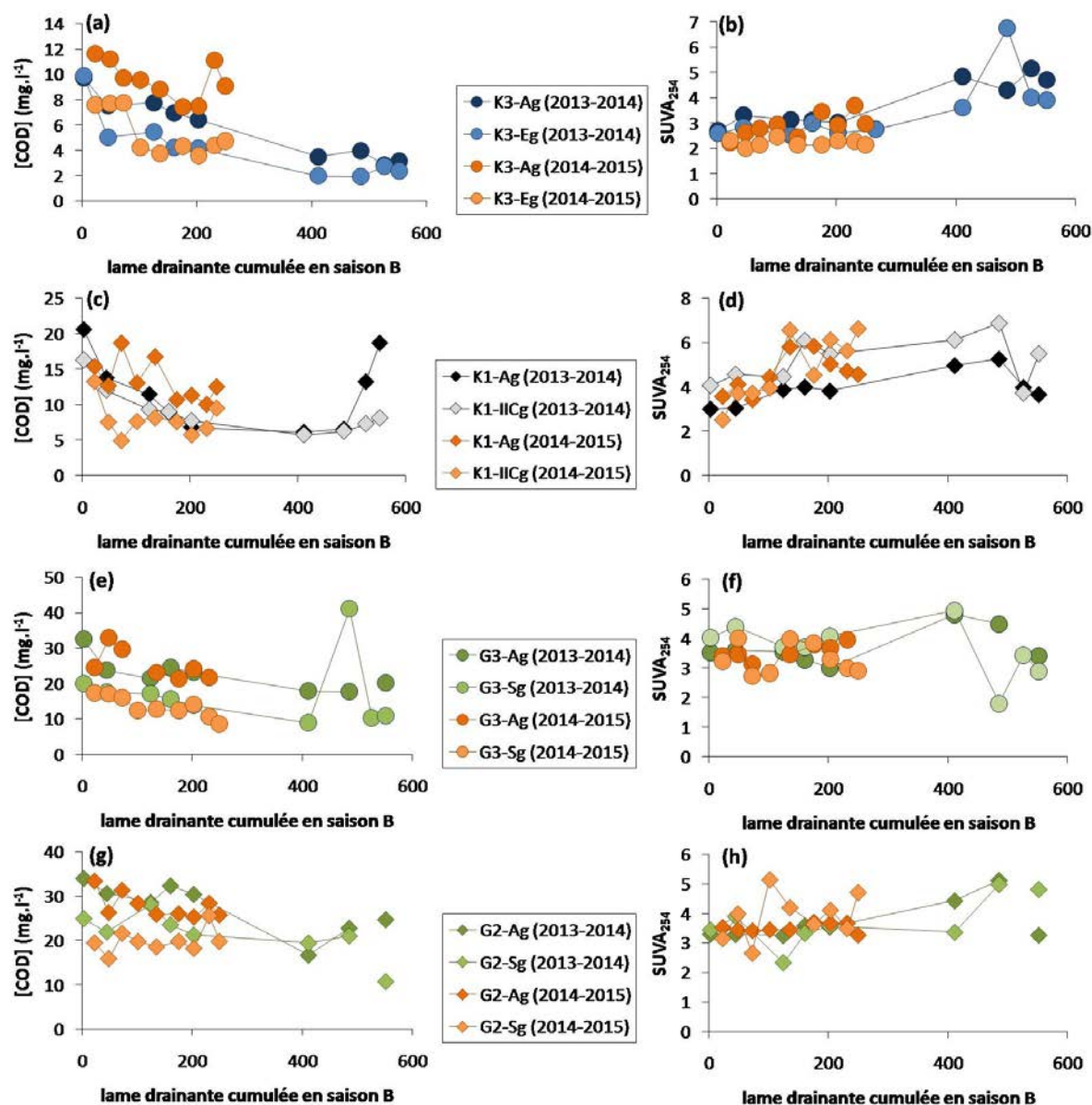


Figure IV-9. Dynamiques des concentrations en matières organiques dissoutes (MOD) et de leur aromaticité dans les sols des transects de Kerolland et de Guériniec pour la saison B des années 2013-2014 et 2014-2015.

Les concentrations en MOD (a, c, e, g) et l'aromaticité des MOD (b, d, f, h) sont présentés en pour les sites K3 (a-b), K1 (c-d), G3 (e-f), et G2 (g-h). Les données de l'année 2014-2015 sont présentées en orange.

2.1.4 Synthèse

En saison B, l'interaction entre hydrologie et topographie, en contrôlant un transfert différencié des MOD et en imposant différents régimes d'écoulements de l'eau dans les sols, détermine la composition des MOD des sols et leur redistribution spatiale. Outre ses propriétés pédologiques, selon sa position dans le profil de sol et sa position dans le versant, un horizon de sol ne présentera pas la même sensibilité à l'exportation et le même potentiel de formation de ses MOD. Les MOD d'un horizon de sol situé dans une zone de faible pente, où les écoulements d'eau sont limités, seront dominées par des mécanismes de formation. Les MOD formées par dissolution réductrice des oxy-hydroxides de Fer sont préférentiellement aromatiques. A l'inverse, les horizons

de sol traversés par d'important flux sont davantage soumis au processus d'exportation de leur MOD vers l'aval. Les horizons profonds des sols peuvent facilement atteindre un état d'équilibre. Les apports de MOD depuis les sols situés en amont compensent alors les MOD exportées. Ce mécanisme de compensation, plus ou moins marqué et ne se mettant pas en place en même temps dans l'ensemble des sols du versant pourrait également expliquer la diversité des dynamiques observées. De ces mécanismes de transfert ou de formation résulte un unique changement de composition des MOD dans les sols : l'augmentation de leur aromaticité. En retour, cette modification de composition semble affecter leur mobilité. Les MOD des sols hydromorphes cultivés situés en amont du continuum versant – zone riparienne – rivière, enrichies en composés organiques *protein-like*, dérivés de l'activité microbienne et peu aromatiques sont plus facilement transférées vers l'aval que celles des sols des zones ripariennes boisées ou herbacées.

2.2 Transfert des MOD des sols à la rivière

2.2.1 Transfert des MOD formées lors de la saison sèche

L'analyse des 13 années de données présentée au chapitre 2 a notamment ressorti la durée de l'assèchement estivale des sols comme facteur majeur de contrôle des concentrations moyennes annuelles. Cette durée d'assèchement bien que estimée à partir des niveaux de nappe enregistrés en bas de versant, reflète le rôle d'un processus affectant l'ensemble des sols du site étudié. Pendant cette période, les sols du bassin versant (Cambisols, Luvisols, Luvisols-Rédoxisols et Luvisols-Rédoxisols dégradés) (Curmi *et al.*, 1998a) peuvent fonctionner selon le modèle proposé par Kaiser and Kalbitz (2012). L'effet positif de la durée de cette saison sèche sur les teneurs moyennes en MOD des eaux de l'année hydrologique suivante porte à croire que c'est le processus d'accumulation des MOD dans les sols pendant cette période qui est déterminant. Ici, l'accumulation peut être envisagée au moins de deux façons non exclusives : (i) la biomasse (végétale et/ou microbienne) produite au cours de cette saison, et dont sont issues les MOD ensuite transférées, est plus importante ; et/ou (ii) des MOD facilement transférables à l'exutoire par la suite sont préférentiellement accumulées au cours de cette saison. Les données de terrain rapportées dans le paragraphe précédent inciteraient à privilégier le rôle de la seconde hypothèse, mais un travail approfondi de suivi des MOD des sols et de leur composition pendant la saison sèche et juste après celle-ci est nécessaire. Sans connaître les mécanismes précis d'accumulation des MOD dans les sols, l'exploitation des flux annuels de COD présentés au chapitre 2 permet d'estimer grossièrement la vitesse de cette accumulation en saison sèche.

Les concentrations moyennes annuelles de COD dépendent surtout de la durée de la saison sèche et du volume d'eau drainé à l'exutoire du bassin pendant l'année hydrologique. Les flux dépendent quant à eux surtout des volumes d'eau drainés à l'exutoire du bassin versant. La comparaison de la durée des saisons sèches d'années hydrologiques de même lame drainante (224

mm en 2001-2002 et 216 mm en 2010-2011) aux flux annuels de MOD (11.1 kg C.ha⁻¹ en 2001-2002 et 13.2 kg C.ha⁻¹ en 2010-2011) permet d'estimer par simple règle de 3, la quantité de MOD exportables accumulée dans les sols du bassin versant pendant la saison sèche (38 jours de saison D précédent l'année 2001-2002 et 112 jours de saison D précédent l'année 2010-2011). Si on considère que les MOD exportables proviennent d'environ 20% des sols du bassin pouvant être ponctuellement connectés à la rivière, 142 g de C.ha⁻¹ sont accumulées en moyenne par jour de saison sèche. Ce calcul très approximatif repose sur une hypothèse de linéarité et dépend fortement du pourcentage de sol considéré comme connecté à la rivière.

La compréhension de la formation de ces MOD durant l'été et le suivi de leur composition sont deux éléments clés manquants à l'évaluation de leur contribution aux flux de MOD à l'exutoire. Par ailleurs, les modifications éventuelles de la qualité des MOD associées à la variation des conditions de la saison sèche demandent un suivi long-terme de la composition des MOD qui n'est pour l'instant pas réalisé sur ce site.

2.2.2 Transfert des MOD formées en conditions réductrices

Grybos *et al.* (2009) ont mis en évidence sur le sol du Mercy, dans des bioréacteurs contrôlés que la dissolution d'oxy-hydroxides de fer et les variations de pH associées provoquaient l'augmentation des concentrations en MOD. Cette formation de MOD, aromatiques, a été confirmée *in situ* par les suivis réalisés sur les années 2013-2014 et 2014-2015. Se pose alors la question de l'impact de ce processus sur la quantité et la qualité des MOD transférées au cours d'eau. L'analyse simultanée des dynamiques des quantités et de la composition des MOD prélevées enfin de saison B et surtout en début de saison C (alors que les écoulements d'eau diminuent dans les sols) dans les solutions de sol et dans les eaux de rivière est présentée.

Dans les sols, une forte variabilité spatiale et temporelle de mise en place de ces conditions réductrices est observée. Les processus de réduction du fer à l'origine de la formation de MOD, sont plus importants dans les sols à l'aval des transects de Kerolland et du Mercy. Dans ces sols, les dynamiques présentées sont relativement stables comparées à celles des sols à l'aval du transect de Guériniec (Figure IV-10, lignes 1 et 2). Alors qu'une importante augmentation des teneurs en MOD est observée dans les sols de bas de versant du Mercy et de Kerolland (>120%) entre le 18/02/2014 et le 01/04/2014, aucune variation flagrante des concentrations n'est visible dans la rivière (Figure IV-10, ligne 4). Ces observations ne permettent donc pas de conclure à un transfert vers la rivière des MOD formées dans les sols en conditions réductrices. Les mouvements d'eau étant limités lorsque les conditions réductrices se mettent en place dans les zones de bas de versant ce constat semble cohérent. On peut cependant s'attendre à un tel transfert au cours des évènements de crue.

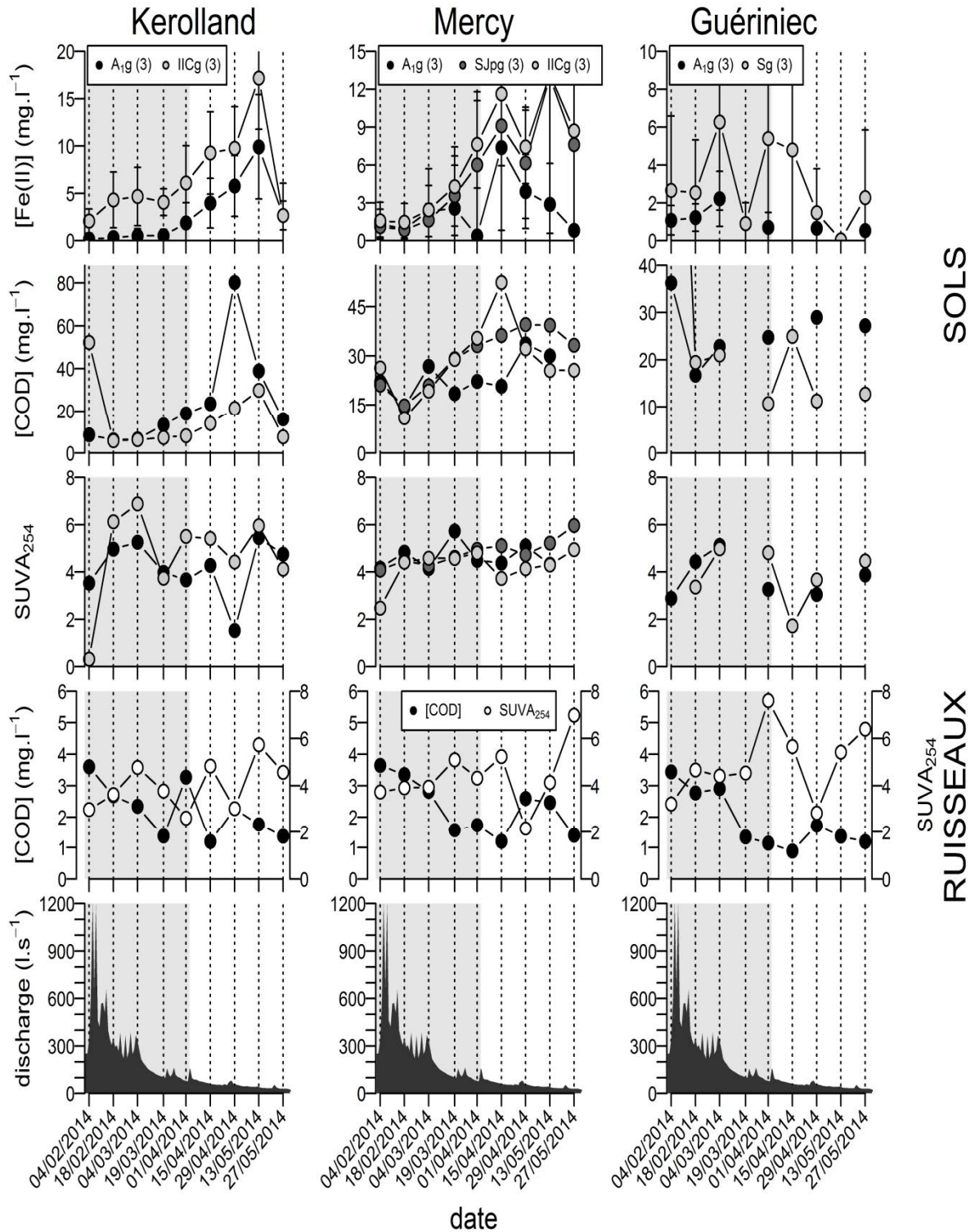


Figure IV-10. Variations en saisons B et C de l'année 2013-2014 des concentrations en ion ferreux ($[Fe(II)]$), en carbone organique dissous ($[COD]$), et de l'aromaticité des matières organiques dissoutes ($SUVA_{254}$) des solutions de sols et des eaux de rivières.

L'aromaticité est estimée par l'absorbance spécifique mesurée à 254 nm ($SUVA_{254}$). Les résultats pour les solutions de sols de bas de versant sont présentés sur les lignes 1 à 3 et ceux dans les ruisseaux adjacents sont présentés sur la ligne 4. Ces analyses sont effectuées sur les solutions prélevées à l'aval des transects de Kerolland, du Mercy, et de Guériniec. La dernière ligne présente les débits enregistrés à l'exutoire du bassin versant. Les données de fin de saison B (fondo gris) et de début de saison C (fondo bianco) sont présentées.

Les différences de relations concentrations-débits enregistrées à l'exutoire entre la crue de fin de saison B (03/04/2014) et la précédente (25/02/2014) reflèteraient une augmentation des teneurs en MOD des sols des zones ripariennes au cours de la période qui sépare ces crues (Figure IV-11). La crue échantillonnée à l'exutoire du bassin versant en toute fin de saison B (03/04/2014) témoigne d'un transfert à la rivière d'une eau chargée en MOD qui pourrait provenir des sols des zones ripariennes dans lesquels se sont précédemment mises en place des conditions réductrices. Durand and Torres (1996) et Morel *et al.* (2009) ont montré que ces zones contribuaient majoritairement aux flux d'eau et de MOD au cours des épisodes crue. Il est donc probable que ces augmentations de concentrations observées en crue dans la rivière résultent de la mise en place de processus de formation de MOD dans les sols contribuant aux écoulements de crue. La forte variabilité spatio-temporelle de mise en place de ce processus dans le sol, observée notamment grâce à la comparaison des années 2013-2014 et 2014-2015 pourrait également expliquer (i) une partie de la variabilité de la relation concentration-débit existant entre 2 crues ; et (ii) une partie de la variabilité interannuelle. Une étude régulière de la relation concentration-débit en crue, couplée à l'analyse des concentrations en Fe(II) et COD des solutions de sols les jours précédents la crue serait intéressante pour éprouver cette hypothèse. Cela permettrait d'évaluer l'impact de ce processus sur les transferts de MOD vers la rivière. Connaissance qui paraît d'autant plus cruciale que l'enjeu est double. (i) Ce processus augmenterait les exportations de MOD en crue qui concentrent déjà plus de 60% des flux annuels de MOD dans ce bassin. (ii) Les composés organiques aromatiques, d'origine végétale, libérés aux cours de ce processus de réduction constituent une source d'énergie intéressantes pour les organismes aquatiques (Kothawala *et al.*, 2014 ; Marin-Spiotta *et al.*, 2014).

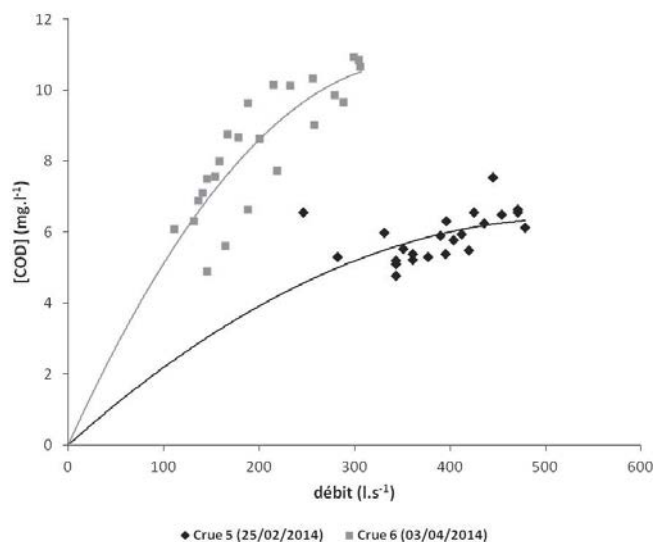


Figure IV-11. Relations entre concentrations en matières organiques dissoutes et débits obtenues en crue. Ces relations sont établies pour 2 crues de l'année hydrologique 2013-2014 intervenant avant (noir) et après (gris) la mise en place des processus de réduction dans les sols de la zone riparienne du Mercy.

3 Schéma bilan (Figure IV-12)

3.1 Saison A

En saison A, peu de sols sont connectés à la rivière. Il s'agit surtout des sols des zones ripariennes. Les concentrations en MOD augmentent plus ou moins soudainement dans la rivière lorsque la remontée du niveau de la nappe connecte ces sols à la rivière. Le processus de diminution des stocks de MOD de ces sols se met alors rapidement en place. Les teneurs en MOD des solutions de sol et des eaux de rivière diminuent, l'aromaticité de ces MOD augmente.

Au cours de cette saison, se pose la question du devenir des MOD produites en saison D dans les horizons superficiels des sols de versant. Existe-t-il un processus de percolation-adsorption de ces MOD qui serait responsable du stockage des MOD dans les horizons minéraux sous-jacents ? Ce processus pourrait alors expliquer une partie de la variabilité des concentrations moyennes annuelles.

3.2 Saison B

En saison B, le transfert de MOD depuis les sols du versant, le long du continuum hydrologique versant – zone riparienne – rivière, se met en place. Selon les conditions hydro-climatiques et/ou la localisation des horizons de sol dans le bassin versant et le long de ce continuum, les MOD exportées depuis ces sols peuvent être compensées par des MOD provenant de sols situés en amont. Les MOD dégradées, faiblement aromatiques étant préférentiellement transférées, l'aromaticité des MOD de ces sols augmente.

Dans les sols des zones ripariennes situées à l'aval de très faibles pentes, dans lesquels les circulations d'eau sont limitées, se mettent en place des processus de réduction (flèche bleue barré d'une croix rouge) propices à la formation de MOD. Les MOD formées sont aromatiques. Leur transfert à la rivière a surtout lieu pendant les épisodes de crue qui succèdent à la mise en place de ces processus. Les différences interannuelles de couplage entre ces processus de formation de MOD en conditions réductrices et d'exportation de ces MOD en crue peuvent-elles expliquer une partie de la variabilité des concentrations moyennes annuelles ?

Les dynamiques de concentrations et de composition des MOD des eaux de rivière suivent celles des sols de versant pendant les périodes d'inter-crue et celles des zones ripariennes pendant les crues. Les processus de formation et de transfert en place durant cette période conduisent à l'augmentation de l'aromaticité des MOD des sols et des rivières.

3.3 Saisons C et D

Des processus de réduction peuvent également avoir lieu dans les sols des zones ripariennes en saison C, mais cette saison semble surtout sensible aux activités agricoles et à la reprise de

l'activité biologique. L'épandage d'effluents d'élevage provoque une diminution de l'aromaticité des MOD en solution et une augmentation de leur concentration. Si l'épandage d'effluents d'élevage sur les sols du bassin affecte les MOD de ces sols et des eaux de crue, des investigations supplémentaires sont nécessaires à la compréhension des mécanismes liés à l'activité biologique. En saison D, la question de la composition et du turn-over des MOD (production et consommation) dans les sols du bassin reste complète.

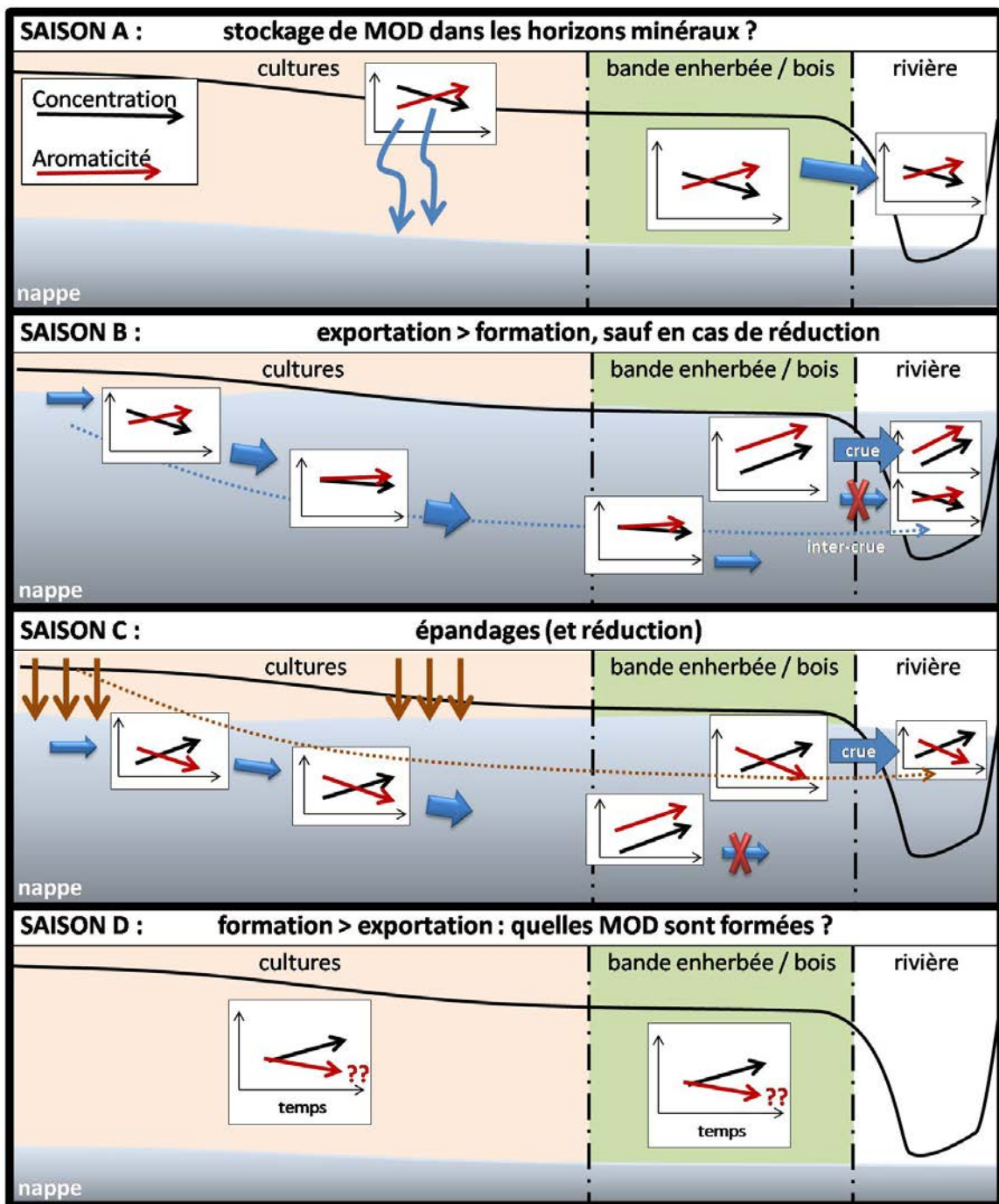


Figure IV-12. Schéma bilan identifiant les principaux processus mis en évidence dans ce travail et ceux posant encore question.

Pour chaque saison hydrologique, les évolutions temporelles des teneurs en MOD et de leur composition (aromaticité) sont présentées le long du continuum hydrologique versant – zone riparienne – rivière.

4 Exportations moyennes des MOD par la rivière (Figure IV-13)

La répartition annuelle des flux de MOD par saison et par régimes hydrologiques présentée au chapitre 2 (Figure II-4a) permet de quantifier la contribution moyenne des écoulements de crue et d'inter-crue de chaque saison hydrologique (A, B, C) aux flux de MOD exportés annuellement à l'exutoire du bassin versant de Kervidy-Naizin. Les résultats présentés au chapitre 3 permettent de caractériser les MOD exportées (origine microbienne ou végétale, plus ou moins protéiques ou aromatiques) par les différents écoulements saisonniers et de suggérer la source principale probable (sols hydromorphes cultivés, sols hydromorphes sous prairie ou forêt, effluents d'élevages) de ces MOD (Figure IV-16).

Les périodes d'inter-crues de saison A contribuent en moyenne à 2% des exportations annuelles de MOD à la rivière. Les MOD transférées lors de cette saison de reprise des écoulements proviennent principalement des sols de la ripisylve. Elles sont d'origine végétale et sont aromatiques.

Les crues des saisons A et B contribuent en moyenne respectivement à 3 et 57% des exportations annuelles de MOD à la rivière. Les MOD alors transférées proviennent principalement des sols des zones ripariennes caractérisées par des couverts herbacés ou boisés. Elles sont d'origine végétale et sont aromatiques. Parmi les MOD exportées en crue en saison B, les résultats présentés dans ce chapitre soulignent que certaines sont formées lorsque des conditions réductrices se mettent en place dans les sols des zones ripariennes. La proportion du flux annuel que représentent ces MOD reste à déterminer.

Les périodes d'inter-crues de saison B contribuent en moyenne à 27% des exportations annuelles de MOD à la rivière. C'est lors de ces périodes que la contribution des MOD provenant des sols hydromorphes cultivés est clairement identifiée. Ces MOD dérivent de l'activité microbienne et sont faiblement aromatiques. A partir de l'étude des MOD de bassins versants de différentes zones climatiques, Graeber *et al.* (2015) constatent également que l'agriculture est responsable de la formation de MOD dégradées, dérivées de l'activité microbienne, et donc moins riches en composés d'origine végétale.

Les crues de saison C contribuent en moyenne à 2% des exportations annuelles de MOD à la rivière. C'est lors de ces événements que les MOD provenant des effluents d'élevages récemment épandus sur les parcelles agricoles sont susceptibles d'être transférées à la rivière. Ces MOD sont enrichies en composés protéiques et sont faiblement aromatiques.

Enfin, les périodes d'inter-crues de saison C contribuent en moyenne à 9% des exportations annuelles de MOD à la rivière. D'après ce travail, peu d'éléments permettent de d'identifier clairement une source principale aux MOD alors transférées. Cependant, des travaux montrent que c'est lors de ces périodes que la contribution des MOD provenant d'écoulements profonds, de

nappe, est la plus importante. Singh *et al.* (2014b) ont ainsi caractérisé ces MOD comme très dégradées, dérivées de l'activité microbienne et relativement riches en composés protéiques. Ces observations demandent à être vérifiées sur le bassin versant de Kervidy-Naizin par la caractérisation des MOD présentes en profondeur, dans l'eau de nappe.

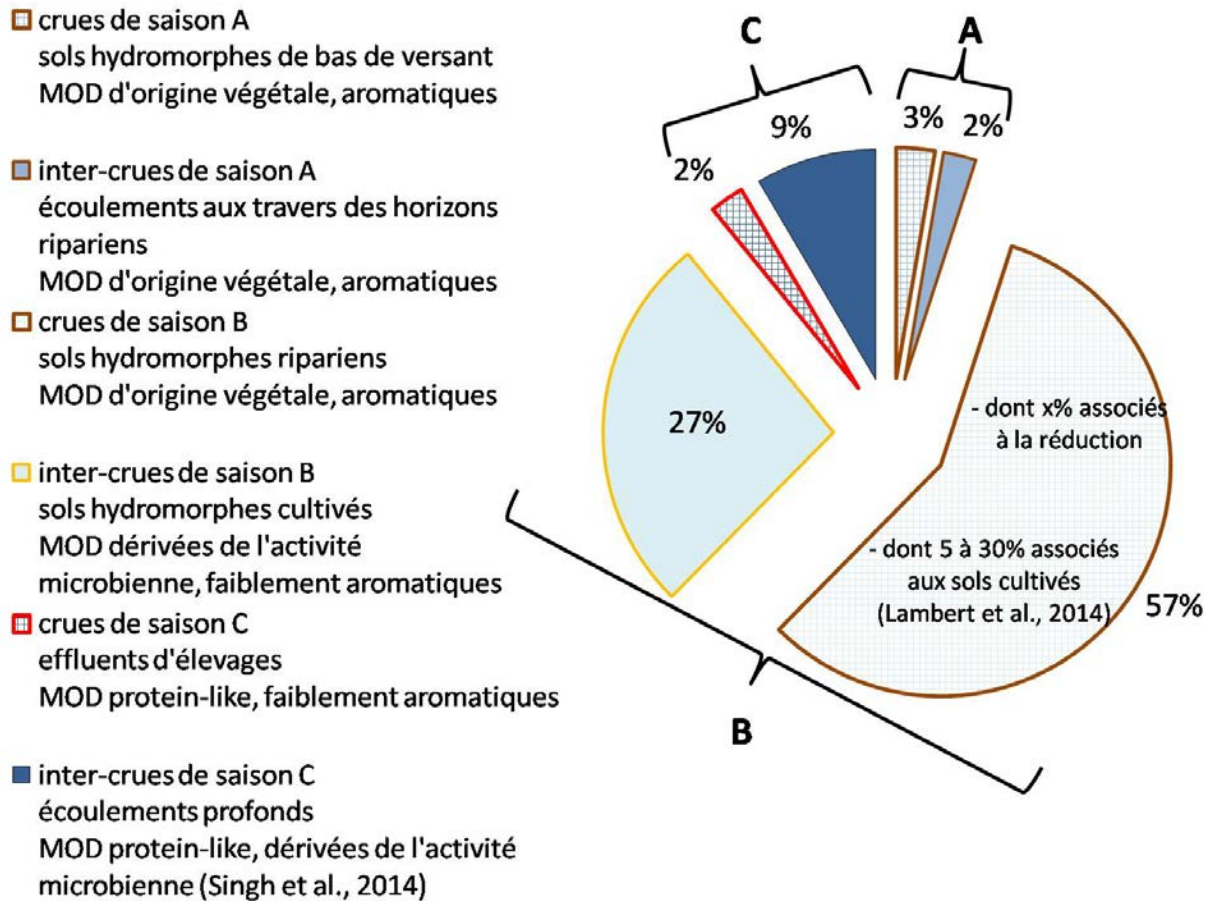


Figure IV-13. Suggestion de contribution des principales sources de MOD associées à différents écoulements, réparties par saisons et participants aux exportations annuelles moyennes de matières organiques dissoutes (MOD ; 17.7 kg C.ha⁻¹.an⁻¹).

Cette proposition est évidemment biaisée, car construite à partir de l'étude des compositions en MODF réalisée sur une seule année hydrologique (2013-2014), de plus extrêmement humide. Elle permet néanmoins d'avoir un aperçu des saisons hydrologiques pendant lesquelles certaines sources de MOD sont susceptibles de contribuer aux exportations de MOD par la rivière et demande à être précisée. Par exemple, les sols hydromorphes cultivés ne sont évidemment pas les seules sources de MOD mobilisées en périodes d'inter-crues de saison B. De même, les MOD exportées pendant les crues ne proviennent pas exclusivement des sols hydromorphes ripariens, mais également de sols cultivés, plus éloignés du réseau hydrographiques (Morel *et al.*, 2009 ; Lambert *et al.*, 2014).

Plusieurs hypothèses peuvent expliquer la contribution des sols hydromorphes cultivés aux MOD exportées en périodes d'inter-crues de saison B, alors que ces sols sont éloignés du cours d'eau. La première hypothèse concerne l'organisation du paysage pouvant mener à la connexion directe de ces sols au cours d'eau (pâtures ou drainage artificiel), ou l'existence de toposéquences

particulières. La seconde hypothèse est liée aux propriétés des MOD et à un possible « transfert chromatographique » des MOD le long du continuum hydrologique versant – zone riparienne – rivière. En effet, les MOD provenant des sols cultivés sont relativement plus dégradées, peu aromatiques. Elles sont possiblement plutôt hydrophiles, et donc finalement plus mobiles que les MOD provenant des zones ripariennes sous couverts forestiers ou herbacés (bandes enherbées, prairies permanentes), aromatiques, possiblement plutôt hydrophobes. La saturation hivernale des sols du continuum versant – zone riparienne – rivière et la mise en place d'écoulements de subsurface rapides le long de ce continuum pourraient être favorables à un transfert différencié de leurs MOD selon leur hydrophobie. C'est pourtant de ce concept que s'éloigne le modèle d'évolution des MO des sols que proposent Kaiser and Kalbitz (2012). Les auteurs soulignent toutefois que leur modèle n'est pas applicable à tous les sols et à toutes les conditions hydrologiques. Ils mentionnent notamment les écoulements préférentiels au cours desquels ne peuvent se développer d'importantes interactions entre les MOD et la matrice du sol.

V. Conclusions et perspectives

1 Conclusions

Ce travail portait sur l'identification des facteurs de contrôle de la variabilité temporelle de la quantité et de la qualité des matières organiques dissoutes (MOD) transférées à la rivière. Les principales questions abordées pendant cette thèse concernaient (i) le rôle des conditions hydro-climatiques sur la variabilité intra- et interannuelle des concentrations en carbone organique dissous (COD) dans la rivière ; (ii) la caractérisation des principales sources de MOD par fluorescence 3D et l'évaluation de leur contribution aux exports de MOD par la rivière sous différentes conditions hydrologiques ; et (iii) l'identification des facteurs de contrôle des variations temporelles de la quantité et de la composition des MOD des sols.

Rôle des conditions hydro-climatiques sur la variabilité intra- et interannuelle des concentrations en COD

L'exploitation de 13 ans de données climatiques, hydrologiques (niveaux de nappe et débits) et hydro-chimiques disponibles à haute-fréquence pour le bassin versant de Kervidy-Naizin a permis de proposer un schéma complet et cohérent des processus hydrologiques contrôlant les exports de MOD, leur relais dans le temps (en proposant une définition objective des saisons hydrologiques) et leur importance relative variable suivant le contexte climatique de l'année. Le transfert hivernal des MOD formées dans les sols pendant l'été contrôle la dynamique intra-annuelle décroissante des concentrations en COD des eaux de rivière. L'effet compensatoire des mécanismes de formation estivale et de transfert hivernal explique la variabilité des concentrations moyennes annuelles dans la rivière. Les limites de la modélisation statistique développée sont visibles pour des années atypiques, avec un comportement majoritairement non linéaire (longues périodes plus ou moins sèches en hiver) et suggèrent des mécanismes de contrôle supplémentaires.

Caractérisation des principales sources de MOD et évaluation de leur contribution aux exports de MOD par la rivière

Pour la première fois, une caractérisation à haute fréquence (au moins toutes les 2 semaines) et durant un cycle hydrologique des MOD fluorescentes (MODF) de sols soumis à différents usages (culture, prairie, bois) a été menée simultanément à celle des MODF exportées par la rivière par modélisation PARAFAC (parallel factor analysis). L'exportation saisonnière de MODF provenant de sols cultivés, faiblement aromatiques, *protein-like* et dérivées de l'activité microbienne, est clairement identifiée. La question du devenir des différentes MOD exportées au cours du cycle hydrologique est soulevée.

Identification des facteurs de contrôle des variations temporelles de la quantité et de la composition des MOD des sols

Le suivi de la composition des MODF des sols hydromorphes du bassin a montré que sous l'effet des écoulements d'eau, les sols s'enrichissaient peu à peu en composés aromatiques, d'origine végétale. L'organisation spatiale des dynamiques d'absorbance UV spécifique ($SUVA_{254}$) confirme un transport latéral préférentiel des MOD faiblement aromatiques et suggère un contrôle hydro-pédo-topographique des différences observées. Le long du continuum hydrologique versant – zone riparienne – rivière, les MOD transférées depuis les horizons minéraux sont partiellement compensées par les MOD apportées depuis les sols situés en amont. Les stocks de MOD des horizons organo-minéraux des sols de pentes >2% diminuent, tandis que ceux des horizons organo-minéraux des sols des zones ripariennes à l'aval de faibles pentes augmentent suite à l'instauration de conditions réductrices. Leur localisation dans le bassin versant et leur composition rendent les MOD des sols hydromorphes cultivés plus sensibles aux processus de transfert.

2 Implications et perspectives

Une évaluation des contributions de différentes sources aux exportations annuelles de MOD à la rivière a été réalisée à partir des différents résultats de ce travail. Cet exercice confirme les résultats de précédents travaux et identifie les sols des zones ripariennes comme les principales sources des MOD transférées et évalue leur contribution à au moins 2/3 des apports à la rivière. De manière plus novatrice, elle propose pour la première fois une estimation des apports directs d'effluents au cours d'eau, faibles en quantité et limités dans le temps, mais potentiellement porteurs de risques pour l'écosystème aquatique. Elle donne aussi une estimation des apports en provenance des sols agricoles : cette première estimation est importante, car elle permet d'envisager un lien entre conduites des cultures et transferts de MOD, lien pour l'instant très peu renseigné. Cette quantification encore très imprécise demande à être affinée par des travaux complémentaires sur ce site avant d'être testée dans d'autres contextes agricoles.

Les perspectives de ce travail portent tout d'abord sur des points qui permettraient d'aller plus loin sur l'interprétation des résultats présentés. Nous les rappelons brièvement :

- L'évaluation des processus de stockage des MOD dans les horizons minéraux au cours de leur transfert vertical dans le profil de sol
- L'estimation de l'impact de l'alternance des processus de réduction, responsables de la formation de MOD dans les sols des zones ripariennes et d'une augmentation des MOD exportées lors des crues succédant à ces phases de réduction
- La compréhension des mécanismes de formation des MOD en période estivale dans les sols et la caractérisation des composés alors formés

Plus largement, se pose la question des impacts environnementaux et sociétaux associés à ces travaux.

En premier lieu, les résultats du chapitre 2 suggèrent que, si les changements climatiques futurs se traduisent en Bretagne par des niveaux de nappes estivaux plus bas et une lame drainante hivernale plus importante (Salmon-Monviola *et al.*, 2013), le déstockage du carbone des sols par voie dissoute pourrait augmenter. Cependant, outre cet impact des changements climatiques sur les niveaux de nappe estivaux, les niveaux de nappe enregistrés en période automnale dans les versants cultivés pourraient également diminuer. Un volume plus important de sol (les horizons minéraux) pourrait alors fonctionner comme un puits de MOD, et le stockage des MOD dans ces sols augmenterait. Un tel processus limiterait finalement le risque de fuite de MOD vers les écosystèmes aquatiques, risque qui pourrait s'accroître compte tenu des incitations multiples pour l'augmentation des stocks de carbone des sols agricoles (« objectif du 4‰ », agroécologie, ...). L'évaluation de cet « effet puits » des horizons minéraux et de son impact sur les transferts annuels de MOD à la rivière mérite d'être approfondie, par exemple par un suivi du transfert vertical des MOD dans les sols, et son traçage afin d'en évaluer la durée de rétention. Toujours en lien avec les changements climatiques, la modification de la fréquence des événements pluvieux pose la question de l'impact de ce phénomène sur les processus biogéochimiques de formation de MOD dans les sols des zones ripariennes soumises à des conditions réductrices. La compréhension de ces interactions permettrait d'améliorer la prédiction des transferts de MOD qui résultent de ces changements globaux. Dans ce but, le suivi des processus de réduction formants des MOD dans les sols en parallèle de celui de la relation concentrations-débits mesurée en crue à l'exutoire semble être une piste intéressante.

La diversité de composition des MOD (chimiodiversité) transférées à la rivière (Figure IV-13) soulève ensuite les questions du devenir de ces différentes MOD dans les milieux aquatiques et de leur rôle sur l'eutrophisation de ces milieux. En effet, les écoulements superficiels qui interviennent en crues sont responsables de flux importants de MOD relativement peu dégradées. Ces transferts de MOD qui semblent particulièrement intéressantes pour les organismes aquatiques (Kothawala *et al.*, 2014 ; Marin-Spiotta *et al.*, 2014) ont donc lieu principalement en hiver (saison B), alors que les processus de biodégradation et de photodégradation sont a priori limités (faibles températures, régime hydro-dynamique rapide et turbulent, et faible rayonnement solaire). Ces questions impliquent de comprendre la biodisponibilité des différentes MOD pour les organismes aquatiques et l'impact des autres nutriments (azote, phosphore) sur cette biodisponibilité.

Le transfert à la rivière de MOD provenant des sols cultivés mis en évidence au chapitre 3 soulève la question du transfert de molécules polluantes d'origine agricoles (biocides, éléments traces métalliques) associées par complexation. Bien que ces complexes ont de nombreuses occasions d'être immobilisés au cours de leur transport le long du continuum versant – zone

riparienne – rivière, leur transfert à la rivière est un risque réel (Daouk *et al.*, 2015) qui demande à être investigué. Enfin, la mise en évidence du transfert à la rivière de MOD provenant d'effluents d'élevage souligne le risque de contamination fécale des eaux lors des épisodes pluvieux suivant les épandages.

Bibliographie

Agren, A., Haei, M., Kohler, S.J., Bishop, K., Laudon, H., 2010. Regulation of stream water dissolved organic carbon (DOC) concentrations during snowmelt; the role of discharge, winter climate and memory effects. *Biogeosciences* 7, 2901-2913.

Agren, A., Jansson, M., Ivarsson, H., Bishop, K., Seibert, J., 2008. Seasonal and runoff-related changes in total organic carbon concentrations in the River Ore, Northern Sweden. *Aquatic Sciences* 70, 21-29.

Aitkenhead-Peterson, J.A., McDowell, W.H., Neff, J.C., 2003. 2 - Sources, Production, and Regulation of Allochthonous Dissolved Organic Matter Inputs to Surface Waters. In: Sinsabaugh, S.E.G.F.L. (Ed.), *Aquatic Ecosystems*. Academic Press, Burlington, pp. 25-70.

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

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

Akagi, J., Zsolnay, A., Bastida, F., 2007. 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.

Akkal-Corfini, N., Viaud, V., Menasseri-Aubry, S., Le Naour, E., Rieux, C., 2014. Typologie des systèmes de culture pratiqués à l'échelle d'un paysage, basée sur la gestion des pratiques à l'échelle d'un territoire impactant potentiellement la dynamique de la matière organiques des sols. Rapport MOSAIC - WP1 - Task 3. INRA.

Alvarez-Cobelas, M., Angeler, D.G., Sanchez-Carrillo, S., Almendros, G., 2012. A worldwide view of organic carbon export from catchments. *Biogeochemistry* 107, 275-293.

Andersen, C.M., Bro, R., 2003. Practical aspects of PARAFAC modeling of fluorescence excitation-emission data. *Journal of Chemometrics* 17, 200-215.

Anderson, D.M., Glibert, P.M., Burkholder, J.M., 2002. Harmful algal blooms and eutrophication: Nutrient sources, composition, and consequences. *Estuaries* 25, 704-726.

Aubert, A.H., Gascuel-Oudou, C., Gruau, G., Akkal, N., Faucheux, M., Fauvel, Y., Grimaldi, C., Hamon, Y., Jaffrezic, A., Lecoz-Boutnik, M., Molenat, J., Petitjean, P., Ruiz, L., Merot, P., 2013a. Solute

transport dynamics in small, shallow groundwater-dominated agricultural catchments: insights from a high-frequency, multisolute 10 yr-long monitoring study. *Hydrology and Earth System Sciences* 17, 1379-1391.

Aubert, A.H., Tavenard, R., Emonet, R., de Lavenne, A., Malinowski, S., Guyet, T., Quiniou, R., Odobez, J.M., Merot, P., Gascuel-Oudou, C., 2013b. Clustering flood events from water quality time series using Latent Dirichlet Allocation model. *Water Resources Research* 49, 8187-8199.

Azam, F., Malfatti, F., 2007. Microbial structuring of marine ecosystems. *Nature Reviews Microbiology* 5, 782-791.

Bahram, M., Bro, R., Stedmon, C., Afkhami, A., 2006. Handling of Rayleigh and Raman scatter for PARAFAC modeling of fluorescence data using interpolation. *Journal of Chemometrics* 20, 99-105.

Baker, A., 2002. Fluorescence properties of some farm wastes: implications for water quality monitoring. *Water Research* 36, 189-195.

Bertilsson, S., Jones Jr, J.B., 2003. 1 - Supply of Dissolved Organic Matter to Aquatic Ecosystems: Autochthonous Sources. In: Sinsabaugh, S.E.G.F.L. (Ed.), *Aquatic Ecosystems*. Academic Press, Burlington, pp. 3-24.

Beven, K., 1997. TOPMODEL: A critique. *Hydrological Processes* 11, 1069-1085.

Beven, K.J., 2006. *Streamflow generation processes*. IAHS Press.

Billett, M.F., Deacon, C.M., Palmer, S.M., Dawson, J.J.C., Hope, D., 2006. Connecting organic carbon in stream water and soils in a peatland catchment. *Journal of Geophysical Research-Biogeosciences* 111.

Blagodatskaya, E.V., Anderson, T.H., 1998. Interactive effects of pH and substrate quality on the fungal-to-bacterial ratio and QCO(2) of microbial communities in forest soils. *Soil Biology & Biochemistry* 30, 1269-1274.

Bourrie, G., Trolard, F., Genin, J.M.R., Jaffrezic, A., Maitre, V., Abdelmoula, M., 1999. Iron control by equilibria between hydroxy-Green Rusts and solutions in hydromorphic soils. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 63, 3417-3427.

Bro, R., 1997. PARAFAC. Tutorial and applications. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 38, 149-171.

Burns, D., 2005. What do hydrologists mean when they use the term flushing? *Hydrological Processes* 19, 1325-1327.

- Butturini, A., Alvarez, M., Bernal, S., Vazquez, E., Sabater, F., 2008. Diversity and temporal sequences of forms of DOC and NO₃-discharge responses in an intermittent stream: Predictable or random succession? *Journal of Geophysical Research-Biogeosciences* 113.
- Camino-Serrano, M., Gielen, B., Luysaert, S., Ciais, P., Vicca, S., Guenet, B., De Vos, B., Cools, N., Ahrens, B., Arain, M.A., Borken, W., Clarke, N., Clarkson, B., Cummins, T., Don, A., Pannatier, E.G., Laudon, H., Moore, T., Nieminen, T.M., Nilsson, M.B., Peichl, M., Schwendenmann, L., Siemens, J., Janssens, I., 2014. Linking variability in soil solution dissolved organic carbon to climate, soil type, and vegetation type. *Global Biogeochemical Cycles* 28, 497-509.
- Chantigny, M.H., 2003. Dissolved and water-extractable organic matter in soils: a review on the influence of land use and management practices. *Geoderma* 113, 357-380.
- Chasse, A.W., Ohno, T., Higgins, S.R., Amirbahman, A., Yildirim, N., Parr, T.B., 2015. Chemical Force Spectroscopy Evidence Supporting the Layer-by-Layer Model of Organic Matter Binding to Iron (oxy)Hydroxide Mineral Surfaces. *Environmental Science & Technology* 49, 9733-9741.
- Chenu, C., 2013. La stabilisation des matières organiques dans les sols. Webinaires Sol. Association Française pour l'Etude du Sol.
- Chow, A.T., Tanji, K.K., Gao, S.D., Dahlgren, R.A., 2006. Temperature, water content and wet-dry cycle effects on DOC production and carbon mineralization in agricultural peat soils. *Soil Biology & Biochemistry* 38, 477-488.
- Christ, M.J., David, M.B., 1996. Temperature and moisture effects on the production of dissolved organic carbon in a Spodosol. *Soil Biology & Biochemistry* 28, 1191-1199.
- Ciais, P., Sabine, C., Bala, G., Bopp, L., Brovkin, V., Canadell, J., Chhabra, A., DeFries, R., Galloway, J., Heimann, M., Jones, C., Quéré, C.L., Myneni, R.B., Piao, S., Thornton, P., 2013. Carbon and Other Biogeochemical Cycles. In: Stocker, T.F., Qin, G.-K., Plattner, M., Tignor, S.K., Allen, J., Boschung, A.N., Xia, Y., Bex, V. and P.M. Midgley (eds.) (Eds.), *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, p. 1535 pp.
- Clark, J.M., Bottrell, S.H., Evans, C.D., Monteith, D.T., Bartlett, R., Rose, R., Newton, R.J., Chapman, P.J., 2010. The importance of the relationship between scale and process in understanding long-term DOC dynamics. *Science of the Total Environment* 408, 2768-2775.
- Coble, P.G., 2007. Marine optical biogeochemistry: The chemistry of ocean color. *Chemical Reviews* 107, 402-418.

- Cookson, W.R., Abaye, D.A., Marschner, P., Murphy, D.V., Stockdale, E.A., Goulding, K.W.T., 2005. The contribution of soil organic matter fractions to carbon and nitrogen mineralization and microbial community size and structure. *Soil Biology & Biochemistry* 37, 1726-1737.
- Cory, R.M., Kaplan, L.A., 2012. Biological lability of streamwater fluorescent dissolved organic matter. *Limnology and Oceanography* 57, 1347-1360.
- Cory, R.M., McKnight, D.M., 2005. Fluorescence spectroscopy reveals ubiquitous presence of oxidized and reduced quinones in dissolved organic matter. *Environmental Science & Technology* 39, 8142-8149.
- Cory, R.M., Miller, M.P., McKnight, D.M., Guerard, J.J., Miller, P.L., 2010. Effect of instrument-specific response on the analysis of fulvic acid fluorescence spectra. *Limnology and Oceanography-Methods* 8, 67-78.
- Curmi, P., Durand, P., Gascuel-Oudou, C., Merot, P., Walter, C., Taha, A., 1998a. Hydromorphic soils, hydrology and water quality: spatial distribution and functional modelling at different scales. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 50, 127-142.
- Curmi, P., Walter, C., Hallaire, V., Gascuel-Oudou, C., Widiatmaka, A.T., Zida, M., 1998b. Les sols du bassin versant du Coët-Dan : caractéristiques hydrodynamiques des volumes pédologiques.
- Dalzell, B.J., King, J.Y., Mulla, D.J., Finlay, J.C., Sands, G.R., 2011. Influence of subsurface drainage on quantity and quality of dissolved organic matter export from agricultural landscapes. *Journal of Geophysical Research-Biogeosciences* 116.
- Daouk, S., Frege, C., Blanc, N., Mounier, S., Redon, R., Merdy, P., Lucas, Y., Pfeifer, H.R., 2015. Fluorescence spectroscopy to study dissolved organic matter interactions with agrochemicals applied in Swiss vineyards. *Environmental Science and Pollution Research* 22, 9284-9292.
- Dawson, J.J.C., Soulsby, C., Tetzlaff, D., Hrachowitz, M., Dunn, S.M., Malcolm, I.A., 2008. Influence of hydrology and seasonality on DOC exports from three contrasting upland catchments. *Biogeochemistry* 90, 93-113.
- Dawson, J.J.C., Tetzlaff, D., Speed, M., Hrachowitz, M., Soulsby, C., 2011. Seasonal controls on DOC dynamics in nested upland catchments in NE Scotland. *Hydrological Processes* 25, 1647-1658.
- De Troyer, I., Merckx, R., Amery, F., Smolders, E., 2014. Factors Controlling the Dissolved Organic Matter Concentration in Pore Waters of Agricultural Soils. *gsvadzone* 13, -.

- Dupas, R., Gascuel-Oudou, C., Gilliet, N., Grimaldi, C., Gruau, G., 2015a. Distinct export dynamics for dissolved and particulate phosphorus reveal independent transport mechanisms in an arable headwater catchment. *Hydrological Processes* 29, 3162-3178.
- Dupas, R., Gruau, G., Gu, S., Humbert, G., Jaffrézic, A., Gascuel-Oudou, C., 2015b. Groundwater control of biogeochemical processes causing phosphorus release from riparian wetlands. *Water Research* 84, 307-314.
- Durand, P., Moreau, P., Salmon-Monviola, J., Ruiz, L., Vertes, F., Gascuel-Oudou, C., 2015. Modelling the interplay between nitrogen cycling processes and mitigation options in farming catchments. *Journal of Agricultural Science* 153, 959-974.
- Durand, P., Torres, J.L.J., 1996. Solute transfer in agricultural catchments: The interest and limits of mixing models. *Journal of Hydrology* 181, 1-22.
- Eimers, M.C., Watmough, S.A., Buttle, J.M., 2008. Long-term trends in dissolved organic carbon concentration: a cautionary note. *Biogeochemistry* 87, 71-81.
- Erlandsson, M., Buffam, I., Folster, J., Laudon, H., Temnerud, J., Weyhenmeyer, G.A., Bishop, K., 2008. Thirty-five years of synchrony in the organic matter concentrations of Swedish rivers explained by variation in flow and sulphate. *Global Change Biology* 14, 1191-1198.
- Eshleman, K.N., Hemond, H.F., 1985. THE ROLE OF ORGANIC-ACIDS IN THE ACID-BASE STATUS OF SURFACE WATERS AT BICKFORD WATERSHED, MASSACHUSETTS. *Water Resources Research* 21, 1503-1510.
- Evans, C.D., Chapman, P.J., Clark, J.M., Monteith, D.T., Cresser, M.S., 2006. Alternative explanations for rising dissolved organic carbon export from organic soils. *Global Change Biology* 12, 2044-2053.
- Evans, C.D., Freeman, C., Monteith, D.T., Reynolds, B., Fenner, N., 2002. Climate change - Terrestrial export of organic carbon - Reply. *Nature* 415, 862-862.
- Evans, C.D., Jones, T.G., Burden, A., Ostle, N., Zielinski, P., Cooper, M.D.A., Peacock, M., Clark, J.M., Oulehle, F., Cooper, D., Freeman, C., 2012. Acidity controls on dissolved organic carbon mobility in organic soils. *Global Change Biology* 18, 3317-3331.
- Evans, C.D., Monteith, D.T., Cooper, D.M., 2005. Long-term increases in surface water dissolved organic carbon: Observations, possible causes and environmental impacts. *Environmental Pollution* 137, 55-71.

- Fellman, J.B., Hood, E., D'Amore, D.V., Edwards, R.T., White, D., 2009a. Seasonal changes in the chemical quality and biodegradability of dissolved organic matter exported from soils to streams in coastal temperate rainforest watersheds. *Biogeochemistry* 95, 277-293.
- Fellman, J.B., Miller, M.P., Cory, R.M., D'Amore, D.V., White, D., 2009b. Characterizing Dissolved Organic Matter Using PARAFAC Modeling of Fluorescence Spectroscopy: A Comparison of Two Models. *Environmental Science & Technology* 43, 6228-6234.
- Fiedler, S., Kalbitz, K., 2003. Concentrations and properties of dissolved organic matter in forest soils as affected by the redox regime. *Soil Science* 168, 793-801.
- Findlay, S., 2003. 15 - Bacterial Response to Variation in Dissolved Organic Matter. In: Sinsabaugh, S.E.G.F.L. (Ed.), *Aquatic Ecosystems*. Academic Press, Burlington, pp. 363-379.
- Food, Agriculture, O., 2006. World reference base for soil resources 2006: a framework for international classification, correlation and communication. *World Soil Resources Reports*, ix + 128 pp.-ix + 128 pp.
- Freeman, C., Evans, C.D., Monteith, D.T., Reynolds, B., Fenner, N., 2001. Export of organic carbon from peat soils. *Nature* 412, 785-785.
- Freeman, C., Fenner, N., Ostle, N.J., Kang, H., Dowrick, D.J., Reynolds, B., Lock, M.A., Sleep, D., Hughes, S., Hudson, J., 2004. Export of dissolved organic carbon from peatlands under elevated carbon dioxide levels. *Nature* 430, 195-198.
- Gabrielli, C.P., McDonnell, J.J., Jarvis, W.T., 2012. The role of bedrock groundwater in rainfall-runoff response at hillslope and catchment scales. *Journal of Hydrology* 450, 117-133.
- Gascuel-Oudou, C., Mérot, P., Crave, A., Gineste, P., Taha, A., Zhang, Z., 1998. Les zones contributives de fonds de vallée : localisation, structure et fonctionnement hydrodynamique.
- Gauthier, A., Amiotte-Suchet, P., Nelson, P.N., Leveque, J., Zeller, B., Henault, C., 2010. 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 and Soil* 330, 465-479.
- Ghosh, S., Leff, L.G., 2013. Impacts of Labile Organic Carbon Concentration on Organic and Inorganic Nitrogen Utilization by a Stream Biofilm Bacterial Community. *Applied and Environmental Microbiology* 79, 7130-7141.
- Graeber, D., Boëchat, I.G., Encina-Montoya, F., Esse, C., Gelbrecht, J., Goyenola, G., Gücker, B., Heinz, M., Kronvang, B., Meerhoff, M., Nimptsch, J., Pusch, M.T., Silva, R.C.S., von Schiller, D., Zwirnmann, E., 2015. Global effects of agriculture on fluvial dissolved organic matter. *Scientific Reports* 5, 16328.

- Graeber, D., Gelbrecht, J., Pusch, M.T., Anlanger, C., von Schiller, D., 2012. Agriculture has changed the amount and composition of dissolved organic matter in Central European headwater streams. *Science of the Total Environment* 438, 435-446.
- Gruau, G., Birgand, F., Jardé, E., Novince, E., 2004. Pollution des captages d'eau brute de Bretagne par les matières organiques : Rapport de synthèse - Tableau de bord de la pollution, Causes possibles, recommandations. In: *Organiques*, G.G.d.E.s.l.P.d.E.p.l.M. (Ed.).
- Grybos, M., Davranche, M., Gruau, G., Petitjean, P., Pedrot, M., 2009. Increasing pH drives organic matter solubilization from wetland soils under reducing conditions. *Geoderma* 154, 13-19.
- Gu, B.H., Schmitt, J., Chen, Z.H., Liang, L.Y., McCarthy, J.F., 1994. ADSORPTION AND DESORPTION OF NATURAL ORGANIC-MATTER ON IRON-OXIDE - MECHANISMS AND MODELS. *Environmental Science & Technology* 28, 38-46.
- Guggenberger, G., Glaser, B., Zech, W., 1994. HEAVY-METAL BINDING BY HYDROPHOBIC AND HYDROPHILIC DISSOLVED ORGANIC-CARBON FRACTIONS IN A SPODOSOL-A AND SPODOSOL-B-HORIZON. *Water Air and Soil Pollution* 72, 111-127.
- Haei, M., Oquist, M.G., Buffam, I., Agren, A., Blomkvist, P., Bishop, K., Lofvenius, M.O., Laudon, H., 2010. Cold winter soils enhance dissolved organic carbon concentrations in soil and stream water. *Geophysical Research Letters* 37.
- Hagedorn, F., Schleppei, P., Waldner, P., Fluhler, H., 2000. Export of dissolved organic carbon and nitrogen from Gleysol dominated catchments - the significance of water flow paths. *Biogeochemistry* 50, 137-161.
- Heinz, M., Graeber, D., Zak, D., Zwirnmann, E., Gelbrecht, J., Pusch, M.T., 2015. Comparison of Organic Matter Composition in Agricultural versus Forest Affected Headwaters with Special Emphasis on Organic Nitrogen. *Environmental Science & Technology* 49, 2081-2090.
- Hernes, P.J., Spencer, R.G.M., Dydá, R.Y., Pellerin, B.A., Bachand, P.A.M., Bergamaschi, B.A., 2008. The role of hydrologic regimes on dissolved organic carbon composition in an agricultural watershed. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 72, 5266-5277.
- Hope, D., Billett, M.F., Milne, R., Brown, T.A.W., 1997. Exports of organic carbon in British rivers. *Hydrological Processes* 11, 325-344.
- Hornberger, G.M., Bencala, K.E., McKnight, D.M., 1994. Hydrological controls on dissolved organic carbon during snowmelt in the Snake River near Montezuma, Colorado. *Biogeochemistry* 25, 147-165.

- Hothorn, T., Hornik, K., van de Wiel, M.A.V., Zeileis, A., 2008. Implementing a Class of Permutation Tests: The coin Package. *Journal of Statistical Software* 28, 1-23.
- Huang, W., McDowell, W.H., Zou, X.M., Ruan, H.H., Wang, J.S., Li, L.G., 2013. Dissolved Organic Carbon in Headwater Streams and Riparian Soil Organic Carbon along an Altitudinal Gradient in the Wuyi Mountains, China. *Plos One* 8.
- Humbert, G., Jaffrezic, A., Fovet, O., Gruau, G., Durand, P., 2015. Dry-season length and runoff control annual variability in stream DOC dynamics in a small, shallow-groundwater-dominated agricultural watershed. *Water Resources Research*, n/a-n/a.
- Hunt, J.F., Ohno, T., 2007. Characterization of fresh and decomposed dissolved organic matter using excitation-emission matrix fluorescence spectroscopy and multiway analysis. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 55, 2121-2128.
- Husson, F., Josse, J., Le, S., Mazet, J., 2013. FactoMineR: Multivariate Exploratory Data Analysis and Data Mining with R. In: version, R.p. (Ed.).
- Hytteborn, J.K., Temnerud, J., Alexander, R.B., Boyer, E.W., Futter, M.N., Froberg, M., Dahne, J., Bishop, K.H., 2015. Patterns and predictability in the intra-annual organic carbon variability across the boreal and hemiboreal landscape. *Science of the Total Environment* 520, 260-269.
- Inamdar, S., Finger, N., Singh, S., Mitchell, M., Levia, D., Bais, H., Scott, D., McHale, P., 2012. Dissolved organic matter (DOM) concentration and quality in a forested mid-Atlantic watershed, USA. *Biogeochemistry* 108, 55-76.
- Inamdar, S., Mitchell, M.J., 2006. Hydrologic and topographic controls on storm-event exports of dissolved organic carbon (DOC) and nitrate across catchment scales. *Water Resources Research* 42.
- Inamdar, S., Rupp, J., Mitchell, M., 2008. Differences in Dissolved Organic Carbon and Nitrogen Responses to Storm-Event and Ground-Water Conditions in a Forested, Glaciated Watershed in Western New York. *Journal of the American Water Resources Association* 44, 1458-1473.
- Inamdar, S., Singh, S., Dutta, S., Levia, D., Mitchell, M., Scott, D., Bais, H., McHale, P., 2011. Fluorescence characteristics and sources of dissolved organic matter for stream water during storm events in a forested mid-Atlantic watershed. *Journal of Geophysical Research-Biogeosciences* 116.
- Ishii, S.K.L., Boyer, T.H., 2012. Behavior of Reoccurring PARAFAC Components in Fluorescent Dissolved Organic Matter in Natural and Engineered Systems: A Critical Review. *Environmental Science & Technology* 46, 2006-2017.

Jaffe, R., Cawley, K.M., Yamashita, Y., 2014. Applications of Excitation Emission Matrix Fluorescence with Parallel Factor Analysis (EEM-PARAFAC) in Assessing Environmental Dynamics of Natural Dissolved Organic Matter (DOM) in Aquatic Environments: A Review. In: RosarioOrtiz, F. (Ed.), *Advances in the Physicochemical Characterization of Dissolved Organic Matter: Impact on Natural and Engineered Systems*. Amer Chemical Soc, Washington, pp. 27-73.

Jaffrezic, A., Jarde, E., Pourcher, A.M., Gourmelon, M., Caprais, M.P., Heddadj, D., Cottinet, P., Bilal, M., Derrien, M., Marti, R., Mieszkin, S., 2011. Microbial and Chemical Markers: Runoff Transfer in Animal Manure-Amended Soils. *Journal of Environmental Quality* 40, 959-968.

Jarde, E., Gruau, G., Mansuy-Huault, L., 2007. Detection of manure-derived organic compounds in rivers draining agricultural areas of intensive manure spreading. *Applied Geochemistry* 22, 1814-1824.

Jardine, P.M., Weber, N.L., McCarthy, J.F., 1989. MECHANISMS OF DISSOLVED ORGANIC-CARBON ADSORPTION ON SOIL. *Soil Science Society of America Journal* 53, 1378-1385.

Jeanneau, L., Jaffrezic, A., Pierson-Wickmann, A.-C., Gruau, G., Lambert, T., Petitjean, P., 2014. Constraints on the Sources and Production Mechanisms of Dissolved Organic Matter in Soils from Molecular Biomarkers. *gsvadzone* 13, -.

Jobbagy, E.G., Jackson, R.B., 2000. The vertical distribution of soil organic carbon and its relation to climate and vegetation. *Ecological Applications* 10, 423-436.

Kaiser, K., Kalbitz, K., 2012. Cycling downwards - dissolved organic matter in soils. *Soil Biology & Biochemistry* 52, 29-32.

Kalbitz, K., Meyer, A., Yang, R., Gerstberger, P., 2007. Response of dissolved organic matter in the forest floor to long-term manipulation of litter and throughfall inputs. *Biogeochemistry* 86, 301-318.

Kalbitz, K., Schwesig, D., Schmerwitz, J., Kaiser, K., Haumaier, L., Glaser, B., Ellerbrock, R., Leinweber, P., 2003. Changes in properties of soil-derived dissolved organic matter induced by biodegradation. *Soil Biology & Biochemistry* 35, 1129-1142.

Kalbitz, K., Solinger, S., Park, J.H., Michalzik, B., Matzner, E., 2000. Controls on the dynamics of dissolved organic matter in soils: A review. *Soil Science* 165, 277-304.

Kaplan, L.A., Newbold, J.D., 2003. 4 - The Role of Monomers in Stream Ecosystem Metabolism. In: Sinsabaugh, S.E.G.F.L. (Ed.), *Aquatic Ecosystems*. Academic Press, Burlington, pp. 97-119.

Kindler, R., Siemens, J., Kaiser, K., Walmsley, D.C., Bernhofer, C., Buchmann, N., Cellier, P., Eugster, W., Gleixner, G., Grunwald, T., Heim, A., Ibrom, A., Jones, S.K., Jones, M., Klumpp, K., Kutsch, W.,

Larsen, K.S., Lehuger, S., Loubet, B., McKenzie, R., Moors, E., Osborne, B., Pilegaard, K., Reibmann, C., Saunders, M., Schmidt, M.W.I., Schrumpf, M., Seyfferth, J., Skiba, U., Soussana, J.F., Sutton, M.A., Tefs, C., Vowinckel, B., Zeeman, M.J., Kaupenjohann, M., 2011. Dissolved carbon leaching from soil is a crucial component of the net ecosystem carbon balance. *Global Change Biology* 17, 1167-1185.

Kirschbaum, M.U.F., 1995. THE TEMPERATURE-DEPENDENCE OF SOIL ORGANIC-MATTER DECOMPOSITION, AND THE EFFECT OF GLOBAL WARMING ON SOIL ORGANIC-C STORAGE. *Soil Biology & Biochemistry* 27, 753-760.

Kleber, M., Johnson, M.G., 2010. Advances in understanding the molecular structure of soil organic matter: Implications for interactions in the environment. In: Sparks, D.L. (Ed.), *Advances in Agronomy*, Vol 106. Elsevier Academic Press Inc, San Diego, pp. 77-142.

Knorr, K.H., 2013. DOC-dynamics in a small headwater catchment as driven by redox fluctuations and hydrological flow paths - are DOC exports mediated by iron reduction/oxidation cycles? *Biogeosciences* 10, 891-904.

Kothawala, D.N., Stedmon, C.A., Muller, R.A., Weyhenmeyer, G.A., Kohler, S.J., Tranvik, L.J., 2014. Controls of dissolved organic matter quality: evidence from a large-scale boreal lake survey. *Global Change Biology* 20, 1101-1114.

Kothawala, D.N., von Wachenfeldt, E., Koehler, B., Tranvik, L.J., 2012. Selective loss and preservation of lake water dissolved organic matter fluorescence during long-term dark incubations. *Science of the Total Environment* 433, 238-246.

Krasner, S.W., Westerhoff, P., Chen, B.Y., Rittmann, B.E., Nam, S.N., Amy, G., 2009. Impact of Wastewater Treatment Processes on Organic Carbon, Organic Nitrogen, and DBP Precursors in Effluent Organic Matter. *Environmental Science & Technology* 43, 2911-2918.

Lakowicz, J.R., 2006. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Springer US.

Lambert, T., Pierson-Wickmann, A.C., Gruau, G., Jaffrezic, A., Petitjean, P., Thibault, J.N., Jeanneau, L., 2013. Hydrologically driven seasonal changes in the sources and production mechanisms of dissolved organic carbon in a small lowland catchment. *Water Resources Research* 49, 5792-5803.

Lambert, T., Pierson-Wickmann, A.C., Gruau, G., Jaffrezic, A., Petitjean, P., Thibault, J.N., Jeanneau, L., 2014. DOC sources and DOC transport pathways in a small headwater catchment as revealed by carbon isotope fluctuation during storm events. *Biogeosciences* 11, 3043-3056.

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

- Lapierre, J.F., Frenette, J.J., 2009. Effects of macrophytes and terrestrial inputs on fluorescent dissolved organic matter in a large river system. *Aquatic Sciences* 71, 15-24.
- Laudon, H., Berggren, M., Agren, A., Buffam, I., Bishop, K., Grabs, T., Jansson, M., Kohler, S., 2011. Patterns and Dynamics of Dissolved Organic Carbon (DOC) in Boreal Streams: The Role of Processes, Connectivity, and Scaling. *Ecosystems* 14, 880-893.
- Laudon, H., Kohler, S., Buffam, I., 2004. Seasonal TOC export from seven boreal catchments in northern Sweden. *Aquatic Sciences* 66, 223-230.
- Lawaetz, A.J., Stedmon, C.A., 2009. Fluorescence Intensity Calibration Using the Raman Scatter Peak of Water. *Applied Spectroscopy* 63, 936-940.
- Lundquist, E.J., Jackson, L.E., Scow, K.M., 1999. Wet-dry cycles affect dissolved organic carbon in two California agricultural soils. *Soil Biology & Biochemistry* 31, 1031-1038.
- Lutz, B.D., Bernhardt, E.S., Roberts, B.J., Cory, R.M., Mulholland, P.J., 2012. Distinguishing dynamics of dissolved organic matter components in a forested stream using kinetic enrichments. *Limnology and Oceanography* 57, 76-89.
- Marin-Spiotta, E., Gruley, K.E., Crawford, J., Atkinson, E.E., Miesel, J.R., Greene, S., Cardona-Correa, C., Spencer, R.G.M., 2014. Paradigm shifts in soil organic matter research affect interpretations of aquatic carbon cycling: transcending disciplinary and ecosystem boundaries. *Biogeochemistry* 117, 279-297.
- Marschner, B., Bredow, A., 2002. Temperature effects on release and ecologically relevant properties of dissolved organic carbon in sterilised and biologically active soil samples. *Soil Biology & Biochemistry* 34, 459-466.
- Massicotte, P., Frenette, J.J., 2011. Spatial connectivity in a large river system: resolving the sources and fate of dissolved organic matter. *Ecological Applications* 21, 2600-2617.
- McGarry, S.F., Baker, A., 2000. Organic acid fluorescence: applications to speleothem palaeoenvironmental reconstruction. *Quaternary Science Reviews* 19, 1087-1101.
- McGlynn, B.L., McDonnell, J.J., 2003. Role of discrete landscape units in controlling catchment dissolved organic carbon dynamics. *Water Resources Research* 39.
- Mehmood, T., Liland, K.H., Snipen, L., Saebo, S., 2012. A review of variable selection methods in Partial Least Squares Regression. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 118, 62-69.

- Mehring, A.S., Lowrance, R.R., Helton, A.M., Pringle, C.M., Thompson, A., Bosch, D.D., Vellidis, G., 2013. Interannual drought length governs dissolved organic carbon dynamics in blackwater rivers of the western upper Suwannee River basin. *Journal of Geophysical Research-Biogeosciences* 118, 1636-1645.
- Mevik, B.H., Wehrens, R., 2007. The pls package: Principal component and partial least squares regression in R. *Journal of Statistical Software* 18, 1-23.
- Molenat, J., Gascuel-Oudou, C., Ruiz, L., Gruau, G., 2008. Role of water table dynamics on stream nitrate export and concentration. in agricultural headwater catchment (France). *Journal of Hydrology* 348, 363-378.
- Monteith, D.T., Evans, C.D., Patrick, S., 2001. Monitoring acid waters in the UK: 1988-1998 Trends. *Water Air and Soil Pollution* 130, 1307-1312.
- Monteith, D.T., Stoddard, J.L., Evans, C.D., de Wit, H.A., Forsius, M., Hogasen, T., Wilander, A., Skjelkvale, B.L., Jeffries, D.S., Vuorenmaa, J., Keller, B., Kopacek, J., Vesely, J., 2007. Dissolved organic carbon trends resulting from changes in atmospheric deposition chemistry. *Nature* 450, 537-U539.
- Moran, M.A., Covert, J.S., 2003. 10 - Photochemically Mediated Linkages between Dissolved Organic Matter and Bacterioplankton. In: Sinsabaugh, S.E.G.F.L. (Ed.), *Aquatic Ecosystems*. Academic Press, Burlington, pp. 243-262.
- Morel, B., 2009. Transport de COD dans un bassin versant agricole à nappe superficielle.
- Morel, B., Durand, P., Jaffrezic, A., Gruau, G., Molenat, J., 2009. Sources of dissolved organic carbon during stormflow in a headwater agricultural catchment. *Hydrological Processes* 23, 2888-2901.
- Mulholland, P.J., 2003. 6 - Large-Scale Patterns in Dissolved Organic Carbon Concentration, Flux, and Sources. In: Sinsabaugh, S.E.G.F.L. (Ed.), *Aquatic Ecosystems*. Academic Press, Burlington, pp. 139-159.
- Murphy, K.R., Butler, K.D., Spencer, R.G.M., Stedmon, C.A., Boehme, J.R., Aiken, G.R., 2010. Measurement of Dissolved Organic Matter Fluorescence in Aquatic Environments: An Interlaboratory Comparison. *Environmental Science & Technology* 44, 9405-9412.
- Murphy, K.R., Stedmon, C.A., Graeber, D., Bro, R., 2013. Fluorescence spectroscopy and multi-way techniques. *PARAFAC. Analytical Methods* 5, 6557-6566.
- Murphy, K.R., Stedmon, C.A., Wenig, P., Bro, R., 2014. OpenFluor- an online spectral library of auto-fluorescence by organic compounds in the environment. *Analytical Methods* 6, 658-661.

- Naden, P.S., Old, G.H., Eliot-Laize, C., Granger, S.J., Hawkins, J.M.B., Bol, R., Haygarth, P., 2010. Assessment of natural fluorescence as a tracer of diffuse agricultural pollution from slurry spreading on intensely-farmed grasslands. *Water Research* 44, 1701-1712.
- Nelson, P.N., Baldock, J.A., Oades, J.M., 1993. CONCENTRATION AND COMPOSITION OF DISSOLVED ORGANIC-CARBON IN STREAMS IN RELATION TO CATCHMENT SOIL PROPERTIES. *Biogeochemistry* 19, 27-50.
- Nishimura, S., Maie, N., Baba, M., Sudo, T., Sugiura, T., Shima, E., 2012. Changes in the Quality of Chromophoric Dissolved Organic Matter Leached from Senescent Leaf Litter during the Early Decomposition. *Journal of Environmental Quality* 41, 823-833.
- Nsabimana, D., Haynes, R.J., Wallis, F.M., 2004. Size, activity and catabolic diversity of the soil microbial biomass as affected by land use. *Applied Soil Ecology* 26, 81-92.
- Oehler, F., Bordenave, P., Durand, P., 2007. Variations of denitrification in a farming catchment area. *Agriculture Ecosystems & Environment* 120, 313-324.
- Ohno, T., 2002. Fluorescence inner-filtering correction for determining the humification index of dissolved organic matter. *Environmental Science & Technology* 36, 742-746.
- Oksanen, J., Blanchet, F.G., Kindt, R., Legendre, P., Minchin, P.R., O'Hara, R.B., Simpson, G.L., Solymos, P., Stevens, M.H.H., Wagner, H., 2013. *vegan: Community Ecology Package*. In: version, R.p. (Ed.).
- Olapade, O.A., Leff, L.G., 2006. Influence of dissolved organic matter and inorganic nutrients on the biofilm bacterial community on artificial substrates in a northeastern Ohio, USA, stream. *Canadian Journal of Microbiology* 52, 540-549.
- Parlanti, E., Worz, K., Geoffroy, L., Lamotte, M., 2000. Dissolved organic matter fluorescence spectroscopy as a tool to estimate biological activity in a coastal zone submitted to anthropogenic inputs. *Organic Geochemistry* 31, 1765-1781.
- Parn, J., Mander, U., 2012. Increased organic carbon concentrations in Estonian rivers in the period 1992-2007 as affected by deepening droughts. *Biogeochemistry* 108, 351-358.
- Parr, T.B., Ohno, T., Cronan, C.S., Simon, K.S., 2014. comPARAFAC: a library and tools for rapid and quantitative comparison of dissolved organic matter components resolved by Parallel Factor Analysis. *Limnology and Oceanography-Methods* 12, 114-125.
- Pellerin, J., Van Vliet-Lanoe, B., 1998. Le bassin du Coët-Dan au coeur du Massif armoricain. 2. Analyse cartographique de la région de Naizin.

- Penman, H.L., 1948. Natural evaporation from open water, bare soil and grass. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. The Royal Society, pp. 120-145.
- Perdrial, J.N., McIntosh, J., Harpold, A., Brooks, P.D., Zapata-Rios, X., Ray, J., Meixner, T., Kanduc, T., Litvak, M., Troch, P.A., Chorover, J., 2014. Stream water carbon controls in seasonally snow-covered mountain catchments: impact of inter-annual variability of water fluxes, catchment aspect and seasonal processes. *Biogeochemistry* 118, 273-290.
- Pernet-Coudrier, B., 2008. Influence de la matière organique dissoute sur la spéciation et la biodisponibilité des métaux : cas de la Seine, un milieu sous forte pression urbaine.
- Pierna, J.A.F., Abbas, O., Baeten, V., Dardenne, P., 2009. A Backward Variable Selection method for PLS regression (BVSPLS). *Analytica Chimica Acta* 642, 89-93.
- Poulin, B.A., Ryan, J.N., Aiken, G.R., 2014. Effects of Iron on Optical Properties of Dissolved Organic Matter. *Environmental Science & Technology* 48, 10098-10106.
- Quantin, C., Becquer, T., Rouiller, J.H., Berthelin, J., 2001. Oxide weathering and trace metal release by bacterial reduction in a New Caledonia Ferralsol. *Biogeochemistry* 53, 323-340.
- R Core Team, 2014. R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing. Vienna, Austria.
- Ravichandran, M., 2004. Interactions between mercury and dissolved organic matter - a review. *Chemosphere* 55, 319-331.
- Reche, I., Pace, M.L., Cole, J.J., 1999. Relationship of trophic and chemical conditions to photobleaching of dissolved organic matter in lake ecosystems. *Biogeochemistry* 44, 259-280.
- Reemtsma, T., Bredow, A., Gehring, M., 1999. The nature and kinetics of organic matter release from soil by salt solutions. *European Journal of Soil Science* 50, 53-64.
- Rosenfeld, C.E., McCormack, M.L., Martinez, C.E., 2014. A novel approach to study composition of in situ produced root-derived dissolved organic matter. *Soil Biology & Biochemistry* 76, 1-4.
- Royer, I., Angers, D.A., Chantigny, M.H., Simard, R.R., Cluis, D., 2007. Dissolved organic carbon in runoff and tile-drain water under corn and forage fertilized with hog manure. *Journal of Environmental Quality* 36, 855-863.
- Royer, T.V., David, M.B., 2005. Export of dissolved organic carbon from agricultural streams in Illinois, USA. *Aquatic Sciences* 67, 465-471.

- Ruark, M.D., Brouder, S.M., Turco, R.F., 2009. Dissolved Organic Carbon Losses from Tile Drained Agroecosystems. *Journal of Environmental Quality* 38, 1205-1215.
- Rumpel, C., Kogel-Knabner, I., 2011. Deep soil organic matter-a key but poorly understood component of terrestrial C cycle. *Plant and Soil* 338, 143-158.
- Salmon-Monviola, J., Moreau, P., Benhamou, C., Durand, P., Merot, P., Oehler, F., Gascuel-Oudou, C., 2013. Effect of climate change and increased atmospheric CO₂ on hydrological and nitrogen cycling in an intensive agricultural headwater catchment in western France. *Climatic Change* 120, 433-447.
- Sanderman, J., Baldock, J.A., Amundson, R., 2008. Dissolved organic carbon chemistry and dynamics in contrasting forest and grassland soils. *Biogeochemistry* 89, 181-198.
- Sanderman, J., Lohse, K.A., Baldock, J.A., Amundson, R., 2009. Linking soils and streams: Sources and chemistry of dissolved organic matter in a small coastal watershed. *Water Resources Research* 45.
- Schmidt, M.W.I., Torn, M.S., Abiven, S., Dittmar, T., Guggenberger, G., Janssens, I.A., Kleber, M., Kogel-Knabner, I., Lehmann, J., Manning, D.A.C., Nannipieri, P., Rasse, D.P., Weiner, S., Trumbore, S.E., 2011. Persistence of soil organic matter as an ecosystem property. *Nature* 478, 49-56.
- Seibert, J., Grabs, T., Kohler, S., Laudon, H., Winterdahl, M., Bishop, K., 2009. Linking soil- and stream-water chemistry based on a Riparian Flow-Concentration Integration Model. *Hydrology and Earth System Sciences* 13, 2287-2297.
- Singh, S., Dutta, S., Inamdar, S., 2014a. Land application of poultry manure and its influence on spectrofluorometric characteristics of dissolved organic matter. *Agriculture Ecosystems & Environment* 193, 25-36.
- Singh, S., Inamdar, S., Mitchell, M., McHale, P., 2014b. Seasonal pattern of dissolved organic matter (DOM) in watershed sources: influence of hydrologic flow paths and autumn leaf fall. *Biogeochemistry* 118, 321-337.
- Singh, S., Inamdar, S., Scott, D., 2013. Comparison of Two PARAFAC Models of Dissolved Organic Matter Fluorescence for a Mid-Atlantic Forested Watershed in the USA. *Journal of Ecosystems* 2013.
- Stanley, E.H., Powers, S.M., Lottig, N.R., Buffam, I., Crawford, J.T., 2012. Contemporary changes in dissolved organic carbon (DOC) in human-dominated rivers: is there a role for DOC management? *Freshwater Biology* 57, 26-42.
- Stedmon, C.A., Bro, R., 2008. Characterizing dissolved organic matter fluorescence with parallel factor analysis: a tutorial. *Limnology and Oceanography-Methods* 6, 572-579.

- Stedmon, C.A., Markager, S., 2005. Resolving the variability in dissolved organic matter fluorescence in a temperate estuary and its catchment using PARAFAC analysis. *Limnology and Oceanography* 50, 686-697.
- Stedmon, C.A., Markager, S., Bro, R., 2003. Tracing dissolved organic matter in aquatic environments using a new approach to fluorescence spectroscopy. *Marine Chemistry* 82, 239-254.
- Strahler, A.N., 1992. QUANTITATIVE DYNAMIC GEOMORPHOLOGY AT COLUMBIA 1945-60 - A RETROSPECTIVE. *Progress in Physical Geography* 16, 65-84.
- Tenenhaus, M., 1998. La régression PLS: théorie et pratique. Editions Technip.
- Tipping, E., Woof, C., Rigg, E., Harrison, A.F., Ineson, P., Taylor, K., Benham, D., Poskitt, J., Rowland, A.P., Bol, R., Harkness, D.D., 1999. Climatic influences on the leaching of dissolved organic matter from upland UK Moorland soils, investigated by a field manipulation experiment. *Environment International* 25, 83-95.
- Tranvik, L.J., Jansson, M., 2002. Climate change - Terrestrial export of organic carbon. *Nature* 415, 861-862.
- Turgeon, J.M.L., Courchesne, F., 2008. Hydrochemical behaviour of dissolved nitrogen and carbon in a headwater stream of the Canadian Shield: relevance of antecedent soil moisture conditions. *Hydrological Processes* 22, 327-339.
- van Verseveld, W.J., McDonnell, J.J., Lajtha, K., 2009. The role of hillslope hydrology in controlling nutrient loss. *Journal of Hydrology* 367, 177-187.
- Van Vliet-Lanoe, B., Pellerin, J., Chauvel, J.J., Hallegouet, B., Laurent, M., 1998. Le bassin du Coët-Dan au coeur du Massif armoricain. 1. Le cadre géologique et géomorphologique.
- Vinther, F.P., Hansen, E.M., Eriksen, J., 2006. Leaching of soil organic carbon and nitrogen in sandy soils after cultivating grass-clover swards. *Biology and Fertility of Soils* 43, 12-19.
- Walmsley, D.C., Siemens, J., Kindler, R., Kirwan, L., Kaiser, K., Saunders, M., Kaupenjohann, M., Osborne, B.A., 2011. Dissolved carbon leaching from an Irish cropland soil is increased by reduced tillage and cover cropping. *Agriculture Ecosystems & Environment* 142, 393-402.
- Walter, C., Curmi, P., 1998. Les sols du bassin versant du Coët-Dan : organisation, variabilité spatiale et cartographie.
- Webster, J.R., Meyer, J.L., 1997. Stream organic matter budgets - Introduction. *Journal of the North American Benthological Society* 16, 5-13.

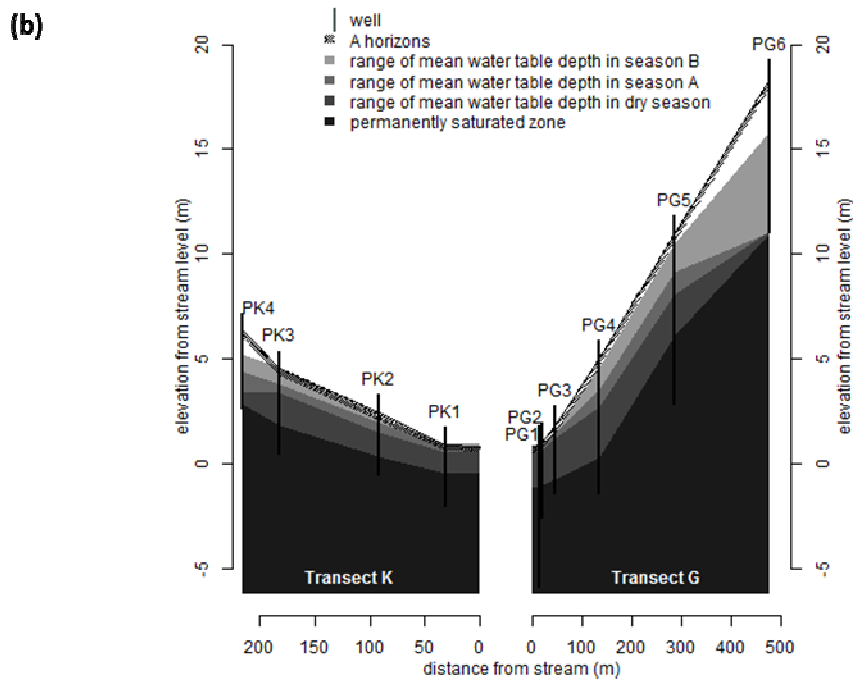
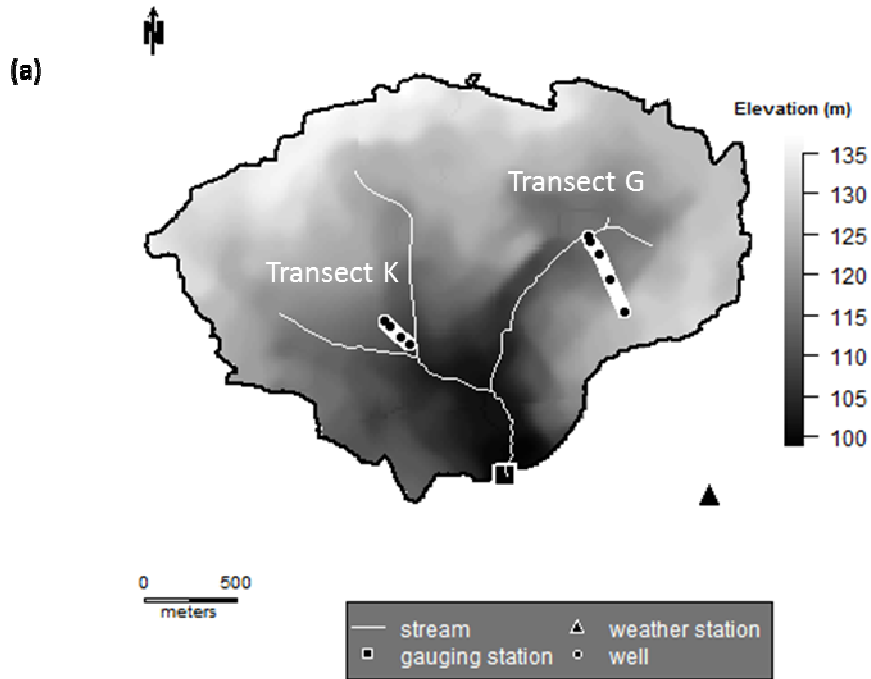
- Weishaar, J.L., Aiken, G.R., Bergamaschi, B.A., Fram, M.S., Fujii, R., Mopper, K., 2003. Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon. *Environmental Science & Technology* 37, 4702-4708.
- West, A.W., Sparling, G.P., Feltham, C.W., Reynolds, J., 1992. MICROBIAL ACTIVITY AND SURVIVAL IN SOILS DRIED AT DIFFERENT RATES. *Australian Journal of Soil Research* 30, 209-222.
- Williams, C.J., Yamashita, Y., Wilson, H.F., Jaffe, R., Xenopoulos, M.A., 2010. Unraveling the role of land use and microbial activity in shaping dissolved organic matter characteristics in stream ecosystems. *Limnology and Oceanography* 55, 1159-1171.
- Wilson, H.F., Saiers, J.E., Raymond, P.A., Sobczak, W.V., 2013. Hydrologic Drivers and Seasonality of Dissolved Organic Carbon Concentration, Nitrogen Content, Bioavailability, and Export in a Forested New England Stream. *Ecosystems* 16, 604-616.
- Wilson, H.F., Xenopoulos, M.A., 2009. Effects of agricultural land use on the composition of fluvial dissolved organic matter. *Nature Geoscience* 2, 37-41.
- Winterdahl, M., Futter, M., Kohler, S., Laudon, H., Seibert, J., Bishop, K., 2011. Riparian soil temperature modification of the relationship between flow and dissolved organic carbon concentration in a boreal stream. *Water Resources Research* 47.
- Wohlfart, T., Exbrayat, J.F., Schelde, K., Christen, B., Dalgaard, T., Frede, H.G., Breuer, L., 2012. Spatial distribution of soils determines export of nitrogen and dissolved organic carbon from an intensively managed agricultural landscape. *Biogeosciences* 9, 4513-4525.
- Worrall, F., Burt, T.P., 2007. Trends in DOC concentration in Great Britain. *Journal of Hydrology* 346, 81-92.
- Worrall, F., Burt, T.P., 2008. The effect of severe drought on the dissolved organic carbon (DOC) concentration and flux from British rivers. *Journal of Hydrology* 361, 262-274.
- Xu, N., Saiers, J.E., 2010. Temperature and Hydrologic Controls on Dissolved Organic Matter Mobilization and Transport within a Forest Topsoil. *Environmental Science & Technology* 44, 5423-5429.
- You, S.J., Yin, Y.J., Allen, H.E., 1999. Partitioning of organic matter in soils: effects of pH and water/soil ratio. *Science of the Total Environment* 227, 155-160.
- Zachara, J.M., Fredrickson, J.K., Smith, S.C., Gassman, P.L., 2001. Solubilization of Fe(III) oxide-bound trace metals by a dissimilatory Fe(III) reducing bacterium. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 65, 75-93.

Ziegler, S.E., Fogel, M.L., 2003. Seasonal and diel relationships between the isotopic compositions of dissolved and particulate organic matter in freshwater ecosystems. *Biogeochemistry* 64, 25-52.

Annexes

A-1. Localisation des transects piézométriques de Kerolland (K) et deGuériniec (G) dans le bassin versant de Kervidy-Naizin (a), et contextes topographique et hydrologique moyens de ces transects (b).....	p.168
A-2. Descriptions pédologiques des profils de sol dans lesquels ont été installés les collecteurs d'eau du sol (G3, G2, Mercy, K1, K2, et K3).....	p.169

A-1. Localisation des transects piézométriques de Kerolland (K) et de Guériniec (G) dans le bassin versant de Kervidy-Naizin (a), et contextes topographique et hydrologique moyens de ces transects (b).



A-2. Descriptions pédologiques des profils de sol dans lesquels ont été installés les collecteurs d'eau du sol (G3, G2, Mercy, K1, K2, et K3).

Fiche d'observation des sols

Date: 16/9/13 Descripteur: Année J N° sondage: PG3

A B • Hysp 103 (A) la plus l'est.

ENVIRONNEMENT **CLIMAT** **CARACT. HYDRIQUES**

Micro-tocob Loc. versant	Pente (%)	Exp.	Culture	Plantation Parcelle	Haies Type	Dist.	Nature Intensité	Durée	Req. hydrique Req. submersion	REMARQUES PG3-A

PROFIL SYNTHETIQUE

Etat de surface Pier. glob. Erosion %	Hydromorphie Prof. appe.	Prof. Int.	Profondeur Hrz C	Hrz R ou M	Effer.	Code synthétique Sub Hyd Typ Prof Cell

DESCRIPTION DES HORIZONS

Profondeur	MO		Texture	Eléments massifs Céramique	Couleur matrice 1	Couleur matrice 2	Couleur taches 1		Couleur taches 2		Racines Abond.	Concre- tions	Identi- fication des horizons
	Haut	Bas					Abond.	Contr.	Abond.	Contr.			
	0	5											A
	5	23											A ₂
	23	33											A ₃
	30	58			2.5YR 5/8	2.5Y 7/1	10YR 4/2	5					A ₃ S
	58	60											+ de No

Fiche d'observation des sols

Date: 11/9/13 Descripteur: Année J / Gilles Dubin N° sondage: _____

ENVIRONNEMENT **CLIMAT** **CARACT. HYDRIQUES**

Micro-tocob Loc. versant	Pente (%)	Exp.	Culture	Plantation Parcelle	Haies Type	Dist.	Nature Intensité	Durée	Req. hydrique Req. submersion	REMARQUES PG3-B Attraction de solvants

PROFIL SYNTHETIQUE

Etat de surface Pier. glob. Erosion %	Hydromorphie Prof. appe.	Prof. Int.	Profondeur Hrz C	Hrz R ou M	Effer.	Code synthétique Sub Hyd Typ Prof Cell

DESCRIPTION DES HORIZONS

Profondeur	MO		Texture	Eléments massifs Céramique	Couleur matrice 1	Couleur matrice 2	Couleur taches 1		Couleur taches 2		Racines Abond.	Concre- tions	Identi- fication des horizons
	Haut	Bas					Abond.	Contr.	Abond.	Contr.			
	0	5											A
	5	25											A ₂
	25	30			2.5Y 7/1		10YR 5/8	3					A ₃
	30	48			2.5Y 7/1		10YR 4/2	6					A ₃ S
	48	60			2.5Y 7/1		7.5YR 6/2						A ₃ S

Fiche d'observation des sols

Date: 4/02/13

Descripteur DUTIN G

N° sondage:

ENVIRONNEMENT

CLIMAT

CARACT. HYDRIQUES

Microbiologie	Loc. resant	Pente (%)	Exp.

Culture	Plantation	Percelle	Haies	
			Type	Dist.

Nature	Inertie	Durée

Reg. hydrique	Reg. submerision

REMARQUES

PG3-C

PROFIL SYNTHETIQUE

Etat de surface	Pierr. glob. Erosion %

Hydromorphie	Prof. appa.	Int.	Hzr C	Hzr R ou M	Profondeur	Ellev.

Code synthétique			
Sub	Hyd	Typ	Prof Ceil

DESCRIPTION DES HORIZONS

Profondeur		MO		Texture			Eléments associés Compacts		Couleur matrice 1		Couleur matrice 2		Couleur taches 1		Couleur taches 2		Racines		Concrt-ions		Identification des horizons	
Haut	Bas	abond	Type	Humidité			%	exemple :	1	0	Y	R	4	3	Abond	Contra	Abond	Contra	Type	Abond		Contra
				arg	lim	Gappa																
	0	5																				
	5	20																				
	28	42	2																			
	42	53																				
	53	60																				

matrice organique

Fiche d'observation des sols

Date: 4/07/13

Descripteur DUTIN

N° sondage:

ENVIRONNEMENT

CLIMAT

CARACT. HYDRIQUES

Microbiologie	Loc. resant	Pente (%)	Exp.

Culture	Plantation	Percelle	Haies	
			Type	Dist.

Nature	Inertie	Durée

Reg. hydrique	Reg. submerision

REMARQUES

PG2-A
Pas de taches dans 0-5cm
NB: 50 cm => PAE
avec vinge

PROFIL SYNTHETIQUE

Etat de surface	Pierr. glob. Erosion %

Hydromorphie	Prof. appa.	Int.	Hzr C	Hzr R ou M	Profondeur	Ellev.

Code synthétique			
Sub	Hyd	Typ	Prof Ceil

DESCRIPTION DES HORIZONS

Profondeur		MO		Texture			Eléments associés Compacts		Couleur matrice 1		Couleur matrice 2		Couleur taches 1		Couleur taches 2		Racines		Concrt-ions		Identification des horizons	
Haut	Bas	abond	Type	Humidité			%	exemple :	1	0	Y	R	4	3	Abond	Contra	Abond	Contra	Type	Abond		Contra
				arg	lim	Gappa																
	0	5																				
	5	30																				
	30	40																				
	33	48																				
	48	60																				

30-40 NO++

Pas d'adhésion de sécher.

Fiche d'observation des sols

Date: 6/09/13 Descripteur: DUTIN N°sondage:

ENVIRONNEMENT CLIMAT CARACT.HYDRIQUES

Morpho locale Loc. versant Pente (%)	Exp.	Culture	Plantation Parcelle Type	Haies	Nature Intensité Durée	Req. hydrique Req. submerision
--	------	---------	--------------------------------	-------	------------------------------	-----------------------------------

REMARQUES

PG 2 B
idem PG 2 C
Soul. dans main.
MO
SS. en altitude de soliste.

PROFIL SYNTHETIQUE

Etat de surface Pier. glob. Erosion %	Hydromorphie	Profondeur	Effev.	Code synthétique
Prof. appe	Prof. Int.	Hz C	Hz R ou M	Sub Hyd Typ Prof Coil

DESCRIPTION DES HORIZONS

Profondeur		MO		Texture			Eléments grossiers Composés		Couleur matrice 1		Couleur matrice 2		Couleur taches 1		Couleur taches 2		Racines		Concra- tions		Identification des horizons
Haut	Bas	abond	Type	arg	lim	Coopa	%	1	O	R	M	Abond	Conte	Abond	Conte	Abond	Type	Abond	Taille		
0	5	3	S					1	O	R	M										
30	60							2	S	Y	R	3	2	1	O	R	M				

Fiche d'observation des sols

Date: 6/02/13 Descripteur: DUTIN N°sondage:

ENVIRONNEMENT CLIMAT CARACT.HYDRIQUES

Morpho locale Loc. versant Pente (%)	Exp.	Culture	Plantation Parcelle Type	Haies	Nature Intensité Durée	Req. hydrique Req. submerision
--	------	---------	--------------------------------	-------	------------------------------	-----------------------------------

REMARQUES

YG 2 C
NB: 50 cm => PAF
avec virage

PROFIL SYNTHETIQUE

Etat de surface Pier. glob. Erosion %	Hydromorphie	Profondeur	Effev.	Code synthétique
Prof. appe	Prof. Int.	Hz C	Hz R ou M	Sub Hyd Typ Prof Coil

DESCRIPTION DES HORIZONS

Profondeur		MO		Texture			Eléments grossiers Composés		Couleur matrice 1		Couleur matrice 2		Couleur taches 1		Couleur taches 2		Racines		Concra- tions		Identification des horizons
Haut	Bas	abond	Type	arg	lim	Coopa	%	1	O	R	M	Abond	Conte	Abond	Conte	Abond	Type	Abond	Taille		
0	5	4						1	O	R	M										
5	30	3						1	O	R	M										
30	60							2	S	Y	R	3	2	1	O	R	M				

Fiche d'observation des sols

Date: 4/07/13

Descripteur: DUN

N° sondage:

ENVIRONNEMENT

CLIMAT CARACT. HYDRIQUES

Microlocaux	Loc. vent	Pente (%)	Exp.

Culture	Plantation	Haies	
		Parcelle	Type
			Dist.

Nébul.	Inert.	Durée

Rég. hydrique	Rég. submerision

REMARQUES

Profil A
 52,5 cm - piézo + profond
 28,5 cm piézo no2
 10,5 cm piézo no3.
 matière organique présente
 entre 30 et 50 cm.

PROFIL SYNTHETIQUE

Etat de surface	Pierr. glob.	Erosion %

Hydromorphie	Profondeur	Elev.
Prof. appa.	Int. HrZ C	HrZ F ou M

Code synthétique		
Sub	Hyd	Typ

DESCRIPTION DES HORIZONS

Profondeur	MO		Texture	Eléments associés Compocul	Couleur matrice 1	Couleur matrice 2	Couleur taches 1		Couleur taches 2		Racines	Concrétions	Identification des horizons
	Hauteur	Bas					abond	Type	Abond	Contré			
0	18	24			7.5YR 3/1		7.5YR 3/6	3/1					A
18	30	24			7.5YR 5/1		7.5YR 6/3	3/1					B
30	50	60			7.5YR 5/1		7.5YR 6/3	3/1					C
50	60	30			7.5YR 5/8	7.5YR 5/8							D

Fiche d'observation des sols

Date: _____

Descripteur: _____

N° sondage:

ENVIRONNEMENT

CLIMAT CARACT. HYDRIQUES

Microlocaux	Loc. vent	Pente (%)	Exp.

Culture	Plantation	Haies	
		Parcelle	Type
			Dist.

Nébul.	Inert.	Durée

Rég. hydrique	Rég. submerision

REMARQUES

Profil B.
 56,5 cm.
 31 cm
 7 cm

PROFIL SYNTHETIQUE

Etat de surface	Pierr. glob.	Erosion %

Hydromorphie	Profondeur	Elev.
Prof. appa.	Int. HrZ C	HrZ R ou M

Code synthétique		
Sub	Hyd	Typ

DESCRIPTION DES HORIZONS

Profondeur	MO		Texture	Eléments associés Compocul	Couleur matrice 1	Couleur matrice 2	Couleur taches 1		Couleur taches 2		Racines	Concrétions	Identification des horizons
	Hauteur	Bas					abond	Type	Abond	Contré			
0	15	24			7.5YR 3/1								A
15	30	24			7.5YR 5/1								B
30	50	24			7.5YR 5/1								C
50	50	24			7.5YR 5/1								D

SPP moins de no que A.

Fiche d'observation des sols

Date: 11/07/13 Descripteur DU-TM

N°sondage:

ENVIRONNEMENT

CLIMAT CARACT. HYDR. LIQ.

Morphologie	Loc. ventant	Pente (%)	Exp.
Culture	Plantation	Parcelle	Haies
Nature	Intensité	Durée	Reg. hydrique
			Reg. submerston

REMARQUES

Fluor C 8cm
32cm
65cm
15-20/2 mètres AS:

PROFIL SYNTHETIQUE

Etat de surface	Hydromorphie	Profondeur	Elev.	Code synthétique
Pierr. glob. Erosion %	Prof. app.	Int. Hz C	Hz R ou M	Sub Hyd Typ Prof Ceil

DESCRIPTION DES HORIZONS

Profondeur	MO		Texture	Eléments grossiers Compacté	Couleur matrice 1	Couleur matrice 2	Couleur taches 1		Couleur taches 2		Racines	Conc. liq.	Identification des horizons
	Hauteur	Bas					Abond.	Contr.	Abond.	Contr.			
0	0	15			3SYR3/1		3SYR4/2	3/1					
15	20	4			3SYR3/1		3SYR4/2	3/1					
20	50	4			6ASN		3SYR3/1	3/1	3SYR3/1				
30	50	4			6ASN		3SYR3/1	3/1	3SYR3/1				
40	50	4			6ASN		3SYR3/1	3/1	3SYR3/1				

Fiche d'observation des sols

Date: 11/07/13 Descripteur DU-TM

N°sondage:

ENVIRONNEMENT

CLIMAT CARACT. HYDR. LIQ.

Morphologie	Loc. ventant	Pente (%)	Exp.
Culture	Plantation	Parcelle	Haies
Nature	Intensité	Durée	Reg. hydrique
			Reg. submerston

REMARQUES

Kewland P1C1 A
Présence charbon à 10cm
- dessous bouchon à 56 (trous 8cm)
- 10cm

PROFIL SYNTHETIQUE

Etat de surface	Hydromorphie	Profondeur	Elev.	Code synthétique
Pierr. glob. Erosion %	Prof. app.	Int. Hz C	Hz R ou M	Sub Hyd Typ Prof Ceil

DESCRIPTION DES HORIZONS

Profondeur	MO		Texture	Eléments grossiers Compacté	Couleur matrice 1	Couleur matrice 2	Couleur taches 1		Couleur taches 2		Racines	Conc. liq.	Identification des horizons
	Hauteur	Bas					Abond.	Contr.	Abond.	Contr.			
0	0	2			10YR7/1		0						
3	10	4			10YR3/2		2/1						
10	21	3			10YR2/1		3SYR3/2	3/2					
21	30	3			10YR5/2		3SYR3/2	4/2	10YR5/2				
30	40	3			6L6S/B		6L5/1/B	4/2	6L5/1/B				
40	40	3			6L5/1/B		6L5/1/B	4/2	6L5/1/B				

3% de NO. matrice bleue inclut color. NO taches bleues 2 types de taches des horizons -

Fiche d'observation des sols

Date: M/6/3/83

Descripteur Dustin

N° sondage:

ENVIRONNEMENT

CLIMAT

CARACT HYDRIQUES

Morpho locale	Loc. versant	Pens [R]	Exp.

Culture	Plantations	Parcelle	Type	Dist.	Haies

Nature	Intensité	Durée

Rég. hydrique	Rég. submerision

REMARQUES

PK1 B
Prélevé pour analyse
dans les 10 cm -
→ tous à 52 cm
→ 11 cm -

PROFIL SYNTHETIQUE

Etat de surface	Pierr glob	Erosion %

Hydromorphie	Profondeur	Elev.
Prof. appe	Int. HrZ C HrZ R ou M	

Code synthétique
Sub Hyd Typ Prof Cail

DESCRIPTION DES HORIZONS

Profondeur	MO		Texture	Eléments grossiers Composés	Couleur matrice 1	Couleur matrice 2	Couleur taches 1	Couleur taches 2	Racines	Concra- tions	Identification des horizons
	abond	Type									
Heut	Bes		arg	lim	Gappa %	1 0 Y R + 3	Abond	Contra	Abond	Contra	
0	3					2.5 Y R 1					
3	1					10 Y R 50					
15	2					10 Y R 50					
20	2					2.5 Y R 6					
40	2					2.5 Y R 6					
50	2					10 Y R 50					

moins de 6 no. N° 506 de drapier judiciaire (no) à Brousse d. Haie → 10 Y R 50 - (3 taches rouge)

Fiche d'observation des sols

Date: _____

Descripteur _____

N° sondage:

ENVIRONNEMENT

CLIMAT

CARACT HYDRIQUES

Morpho locale	Loc. versant	Pens [R]	Exp.

Culture	Plantations	Parcelle	Type	Dist.	Haies

Nature	Intensité	Durée

Rég. hydrique	Rég. submerision

REMARQUES

PK1 sondage C.
No prise à 30 cm - 10 cm
→ démarrage à 51 cm (SScm)
→ 10 cm

PROFIL SYNTHETIQUE

Etat de surface	Pierr glob	Erosion %

Hydromorphie	Profondeur	Elev.
Prof. appe	Int. HrZ C HrZ R ou M	

Code synthétique
Sub Hyd Typ Prof Cail

DESCRIPTION DES HORIZONS

Profondeur	MO		Texture	Eléments grossiers Composés	Couleur matrice 1	Couleur matrice 2	Couleur taches 1	Couleur taches 2	Racines	Concra- tions	Identification des horizons
	abond	Type									
Heut	Bes		arg	lim	Gappa %	1 0 Y R + 3	Abond	Contra	Abond	Contra	
0	3					2.5 Y R 1					
3	1					10 Y R 50					
15	2					10 Y R 50					
20	2					2.5 Y R 6					
30	2					2.5 Y R 6					
40	2					10 Y R 50					

20
→
série
faible

→ g-der.

Fiche de description des sols



Date: 04/10/03

Descripteur: Guillaume HUBERT

N° sondage : PK 2 A

ENVIRONNEMENT

CLIMAT CARACT. HYDRIQUES

Morpho. locale	Loc. versant	Pente (%)	Exp.	Culture	Parcelle	Type	Haies		Nature	Intensité	Dureté	Reg. hydrique	Reg. submerston

REMARQUES

LA : bien drainée, 8 tâches
 Ag : apparition tâches hydromorphe
 Taux de MO entre 60 et 70 au 9
 de profondeur au concrétons ?

PROFIL SYNTHETIQUE

Etat de surface		Hydromorphie		Profondeur		Elev.		Code synthétique	
Pierr. glob.	Erosion %	Prof. appa.	Int.	Hz C	Hz R ou M	Sub	Hyd	Typ	Pro' Coll

DESCRIPTION DES HORIZONS

Profondeur	MO		Texture				Eléments grossiers	Compacité	Couleur matrice 1 (humide)	Couleur matrice 2 (humide)	Couleur taches 1 (humide)		Couleur taches 2 (humide)		Racines		Concrétons	Etat	Identification des horizons
	Haut	Bas	Abond.	Type	arg.	lim.					Geppa	%	exemple :	Abond.	Centre	Abond.			
	0-20	3-4							10YR 4/3										LA
	20-35	3-4							10YR 4/3					7.5YR 6/8 2/2					Ag
	35-45	2/4							10YR 4/3 2.5Y 6/1					7.5YR 6/8 3/2					B1a
	45-55								2.5Y 6/1					7.5YR 6/8 3/2					B1a
	55-80								7.5YR 5/8 2.5Y 6/1										B1a

Fiche de description des sols



Date: _____

Descripteur: _____

N° sondage : PK 2 B

ENVIRONNEMENT

CLIMAT CARACT. HYDRIQUES

Morpho. locale	Loc. versant	Pente (%)	Exp.	Culture	Parcelle	Type	Haies		Nature	Intensité	Dureté	Reg. hydrique	Reg. submerston

REMARQUES

LA : bien drainée, 8 tâches
 Ag : apparition tâches

PROFIL SYNTHETIQUE

Etat de surface		Hydromorphie		Profondeur		Elev.		Code synthétique	
Pierr. glob.	Erosion %	Prof. appa.	Int.	Hz C	Hz R ou M	Sub	Hyd	Typ	Pro' Coll

DESCRIPTION DES HORIZONS

Profondeur	MO		Texture				Eléments grossiers	Compacité	Couleur matrice 1 (humide)	Couleur matrice 2 (humide)	Couleur taches 1 (humide)		Couleur taches 2 (humide)		Racines		Concrétons	Etat	Identification des horizons
	Haut	Bas	Abond.	Type	arg.	lim.					Geppa	%	exemple :	Abond.	Centre	Abond.			
	0-20	3-4							10YR 5/3										LA
	20-35	3-4							10YR 5/3					7.5YR 6/8 3/2					Ag
	35-45								7.5YR 6/8 2.5Y 6/1										B1a
	45-55								7.5YR 6/8 2.5Y 6/1										B1a
	55-80								2.5Y 6/1 7.5YR 6/8										B1a

Fiche de description des sols

Date: 01/10/2013 Descripteur: Gilles DUTIN N° sondage: PK3 A

ENVIRONNEMENT

Morpho. locale	Loc. versant	Pente (%)	Exp.

Culture	Plantation	Parcelle	Type	Haies	Dist.

CLIMAT

Nature	Intensité	Durée

CARACT. HYDRIQUES

Reg. hydrique	Reg. submerision

REMARQUES

- 0-15: Bien drainé. & hydromorphie
- 15-28: apparition hydromorphie
- 28-35: transition. Abondance MO. Hydromorphie
- 35-55: tâches de MO. Hydromorphie
- 55-115: hydromorphie. 3 Matrices
- 115-130: Début de l'altérite de schiste

PROFIL SYNTHETIQUE

Etat de surface	Hydromorphie	Profondeur	Elev.	Code synthétique
Pierr. glob. %	Prof. appa.	Int.	Hz C	Sub Hyd Typ Prof Cail
Erosion %		Hz R ou M		

DESCRIPTION DES HORIZONS

Profondeur	MO	Humidité	Texture	Eléments grossiers	Composés	Couleur matrice 1 (humide)		Couleur matrice 2 (humide)		Couleur tâches 1 (humide)		Couleur tâches 2 (humide)		Racines		Concrétions	Légers	Identification des horizons		
						arg	lim	Geppa	%	1	2	1	2	Abond	Contr				Abond	Contr
Haut	Bas	abond	Type	exemple :				1	2	1	2	1	2	Abond	Contr	Abond	Type	Abond	Taille	Identification des horizons
0	15	3	4																	
15	28	3	4																	LA
28	35	3	4																	LA
35	55	2	4																	LA
55	115																			LA
115	130																			LA

Gley ← pour l'ensemble des tâches ←

Fiche de description des sols

Date: _____ Descripteur: _____ N° sondage: PK3 B

ENVIRONNEMENT

Morpho. locale	Loc. versant	Pente (%)	Exp.

Culture	Plantation	Parcelle	Type	Haies	Dist.

CLIMAT

Nature	Intensité	Durée

CARACT. HYDRIQUES

Reg. hydrique	Reg. submerision

REMARQUES

- 0-15: Bien drainé. & hydromorphie
- g. A
- Matière Organique

PROFIL SYNTHETIQUE

Etat de surface	Hydromorphie	Profondeur	Elev.	Code synthétique
Pierr. glob. %	Prof. appa.	Int.	Hz C	Sub Hyd Typ Prof Cail
Erosion %		Hz R ou M		


DESCRIPTION DES HORIZONS

Profondeur	MO	Humidité	Texture	Eléments grossiers	Composés	Couleur matrice 1 (humide)		Couleur matrice 2 (humide)		Couleur tâches 1 (humide)		Couleur tâches 2 (humide)		Racines		Concrétions	Légers	Identification des horizons		
						arg	lim	Geppa	%	1	2	1	2	Abond	Contr				Abond	Type
Haut	Bas	abond	Type	exemple :				1	2	1	2	1	2	Abond	Contr	Abond	Type	Abond	Taille	Identification des horizons
0	15	3	4																	
15	30	3	4																	LA
30	38	3	4																	LA
38	48	2	4																	LA
48	88																			LA
88	100																			LA

Gley ← pour l'ensemble des tâches ←

Fiche de description des sols

Date: 01/10/2013
Descripteur: Gilles DUTIN
N° sondage: PK3 C



ENVIRONNEMENT

Microclimat	Loc. versant	Pente (%)	Exp.

CLIMAT

Nature	Intensité	Durée

CARACT. HYDRIQUES

Reg. hydrique	Reg. submerision

REMARQUES

Gp. A

PROFIL SYNTHETIQUE

Etat de surface Pier. glob. Erosion %	Hydromorphie Prof. appa.	Profondeur Hz C Hz R ou M	Elev.	Code synthétique Sub Hys Typ Prof Call

DESCRIPTION DES HORIZONS


Profondeur	MO		Texture	Eléments grossiers	Compacité	Couleur matrice 1 (humide)	Couleur matrice 2 (humide)	Couleur taches 1 (humide)		Couleur taches 2 (humide)		Racines	Concrétions	Identification des horizons
	Haut	Bas						Abond.	Contr.	Abond.	Contr.			
0	15	34				10YR4/3								
15	25	34				10YR4/3		7.5YR4/6						
25	30	34				10YR4/3	2.5Y7/1	7.5YR4/6						
30	50	24				2.5Y7/1	10YR4/3	10YR6/6		10YR5/6(B)				
50	100					7.5YR5/8	10YR5/8	2.5Y7/1						
100	120					G16N								

← Grey

← pour l'ensemble des tâches

Fiche de description des sols

Date: _____
Descripteur: _____
N° sondage: _____



ENVIRONNEMENT

Microclimat	Loc. versant	Pente (%)	Exp.

CLIMAT

Nature	Intensité	Durée

CARACT. HYDRIQUES

Reg. hydrique	Reg. submerision

REMARQUES

PROFIL SYNTHETIQUE

Etat de surface Pier. glob. Erosion %	Hydromorphie Prof. appa.	Profondeur Hz C Hz R ou M	Elev.	Code synthétique Sub Hys Typ Prof Call

DESCRIPTION DES HORIZONS

Profondeur	MO		Texture	Eléments grossiers	Compacité	Couleur matrice 1 (humide)	Couleur matrice 2 (humide)	Couleur taches 1 (humide)		Couleur taches 2 (humide)		Racines	Concrétions	Identification des horizons
	Haut	Bas						Abond.	Contr.	Abond.	Contr.			