

Influence de l'organisation spatiale du paysage sur les transferts hydriques de Carbone, d'Azote et de Phosphore dans un bassin versant agricole de méso-échelle

Antoine Casquin

▶ **To cite this version:**

Antoine Casquin. Influence de l'organisation spatiale du paysage sur les transferts hydriques de Carbone, d'Azote et de Phosphore dans un bassin versant agricole de méso-échelle. Sciences agricoles. Institut national d'enseignement supérieur pour l'agriculture, l'alimentation et l'environnement, 2021. Français. ⟨NNT : 2021AGROD094⟩. ⟨tel-03848167⟩

HAL Id: tel-03848167

https://theses.hal.science/tel-03848167v1

Submitted on 14 Nov 2022

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.



HAL Authorization

DOCTORAT ECOLOGIE BRETAGNE GEOSCIENCES LOIRE AGRONOMIE ALIMENTATION

l'institut Agro
agriculture • alimentation • environnement

AGRO CAMPUS OUEST

THÈSE DE DOCTORAT DE

L'institut national d'enseignement supérieur pour l'agriculture, l'alimentation et l'environnement
Ecole interne AGROCAMPUS OUEST

ECOLE DOCTORALE N° 600
Ecole doctorale Ecologie, Géosciences, Agronomie et Alimentation
Spécialité : Statistiques/Modélisation en écologie, géosciences, agronomie et alimentation

Par

Antoine CASQUIN

Influence de l'organisation spatiale du paysage sur les transferts hydriques de Carbone, d'Azote et de Phosphore dans un bassin versant agricole de méso-échelle

Thèse présentée et soutenue à Rennes, le 12 Mars 2021
Unité de recherche : INRAE, UMR Sol Agro et hydrosystèmes Spatialisation (UMR SAS-1069)
Thèse N° : 2021-7 D-94

Rapporteurs avant soutenance :

Roxane Maranger	Professeure, Université de Montréal
Josette Garnier	Directrice de Recherche, CNRS, Université Pierre et Marie Curie

Composition du Jury :

Président :	Christophe Cudennec	Professeur, l'institut Agro/Agrocampus-Ouest
Examinateurs :	Philippe Amiotte-Suchet	Maître de conférence, Université de Bourgogne
	Fabrice Vinatier	Chargé de Recherche, INRAE

Dir. de thèse :	Patrick Durand	Directeur de Recherche, INRAE
Co-dir. de thèse :	Rémi Dupas	Chargé de Recherche, INRAE

Abstract

Nitrogen (N) and phosphorus (P) enrichment of aquatic ecosystems results in their eutrophication and impacts the carbon (C) cycle. In agricultural catchments, most of the hydrologic flux of N and P originates from agricultural areas. The high spatial and temporal variability of C-N-P fluxes in headwaters (<15 km^2) complicates the management and protection of water resources, but offers opportunities for optimisation of localised agro-environmental measures. A fortnightly monitoring conducted over 17 months (March 2018-July 2019) of C-N-P concentrations at 32 points, including 23 headwaters, captured this spatio-temporal variability in an agricultural catchment (Yvel River, 375 km^2 - Brittany, France). The persistence of spatial patterns of water quality was demonstrated: occasional sampling allowed the ranking of sub-catchments according to their hydric exports of N and P. The link between the landscape spatial organisation and C-N-P fluxes was then investigated across two levels of organisation. Using a stochastic approach, it was shown that the proportion and type of agricultural areas on hillslopes influence N water exports, while the spatial configuration of agricultural areas is critical for P exports. The C-N-P hydrochemical signal from the hillslope is modulated in the river network. A mass balance between modelled hillslope fluxes and the measured mesoscale outlet fluxes showed that these modulations influence the temporal variability of mesoscale concentrations, but have little impact on annual fluxes.

Keywords: eutrophication, landscape pattern, critical source areas, ecosystem services

Résumé

L'enrichissement en azote (N) et phosphore (P) des milieux aquatiques provoque leur eutrophisation et impacte le cycle du carbone (C). Dans les bassins versants agricoles, l'essentiel du flux hydrique de N et P provient des surfaces agricoles. La forte variabilité spatio-temporelle des flux de C-N-P à l'échelle de la tête de bassin versant (<15 km^2) complique la gestion et la protection de la ressource en eau, mais offre des opportunités d'optimisation pour la localisation de mesures agro-environnementales. Un suivi bimensuel pendant 17 mois (Mars 2018-Juillet 2019) des concentrations en C-N-P en 32 points dont 23 têtes de bassin versant a permis de capter cette variabilité spatio-temporelle dans un bassin versant agricole (L'Yvel, 375 km^2 – Bretagne, France). La persistance des motifs spatiaux de la qualité d'eau a été montrée : un échantillonnage synoptique permet de hiérarchiser les sous bassins versants selon leurs exports hydriques de N et P. Le lien entre l'organisation spatiale du paysage et les flux de C-N-P est ensuite fait pour deux niveaux d'organisation. Il est montré, via une approche stochastique, que la proportion et le type des surfaces agricoles dans les versants influence les exports de N, tandis que la configuration spatiale de celles-ci est critique pour ceux de de P. Le signal hydrochimique C-N-P issus des versants est modulé dans le réseau hydrographique. Un bilan de masse entre les flux issus des versants (modélisés) et ceux à l'exutoire de méso-échelle (mesurés) a montré que ces modulations influencent la variabilité temporelle des concentrations à la méso-échelle, mais que l'impact sur les flux annuels est faible.

Mots-clés: eutrophisation, configuration du paysage, zones sources critiques, services environnementaux

Remerciements

La rédaction d'une thèse est un effort sur le long cours, souvent individuel, mais qui serait difficilement faisable sans le concours de collègues et le soutien moral des amis et de la famille. Je tiens ici à remercier ceux qui, de près ou de loin, ont rendu possible ce travail, et je présente mes excuses, par avance, à ceux que j'aurais oubliés.

J'ai un souvenir assez exact du moment où Rémi Dupas m'a appelé pour me dire que j'avais été choisi pour faire cette thèse. Malgré mon parcours assez original, lui et Patrick Durand, m'avait fait confiance. Je sais les avoir « tracassé » un peu à certains moments de la thèse, notamment quand j'écrivais au moins dix fois plus vite une ligne de code qu'une ligne d'article. Ils ont heureusement fini par me convaincre que je pouvais écrire un l'article et que celui-ci n'avait pas besoin d'être « parfait » dès le premier jet. Je dois par ailleurs les remercier pour l'autonomie qui m'a été donnée : j'ai pu explorer les questions qui me tenaient à cœur, en déviant un peu du sujet initial. Je retiens bien deux conseils, que je garderais pour la suite de ma carrière : prendre tous ses congés (Merci Patrick !) et bien définir sa question de recherche (Merci Rémi !).

Un comité de suivi individuel composé de Gérard Gruau, Ben Abbot, Cécile Dagés et Alain Crave s'est réuni à deux reprises à des moments charnières de cette thèse. Ils ont participé à me focaliser sur l'essentiel, et donc de mener ce travail à terme (et dans le temps imparti !). Parmi les membres du CSI, Gérard a joué un rôle particulier comme membre du projet qui a englobé cette thèse. Les différentes discussions que j'ai pu avoir avec lui ont enrichi mes connaissances sur les bassins versants et les cycles biogéochimiques. De riches conversations sur des thèmes annexes à cette thèse, mais importantes dans ma compréhension du phénomène de l'eutrophisation, et celui du « fonctionnement » de ma zone d'étude ont eu lieu avec Morgane Le Moal et Claudia Wiegand que je tiens à remercier. Merci aussi à Patrick Latouche et Sophie Moisan, ainsi qu'au SMBGO dans son ensemble, qui ont apporté des informations tant quantitatives (sur la qualité de l'eau) que qualitatives (pratiques agricoles, historique etc.) qui ont permis de bien commencer cette thèse. Nous avons vite pu formuler des hypothèses qui ont pu ensuite être vérifiées ou infirmées à la suite de notre campagne d'échantillonnage.

Et quelle campagne d'échantillonnage ! Plus de 1000 échantillons récoltés et analysés, pour une petite vingtaine de paramètres sur une période de 18 mois. Deux personnes sont à remercier en particulier car ils ont réalisé l'essentiel de ce travail : Sen Gu (qui faisait son post-doctorat en parallèle de mon doctorat) et Patrice Petijean (Ingénieur d'Etudes à l'OSUR). Je garde un bon souvenir de ces campagnes en leurs compagnies, la filtration i*n-situ* d'échantillons en période de crue est une affaire de personnes entrainées ! J'ai aussi pu

profiter de l'expertise de Sen sur les transferts de phosphore au cours de ces journées, ce qui a participé à formuler quelques hypothèses que l'on retrouve dans cette présente thèse.

Je tiens à remercier le jury de thèse, particulièrement les rapporteuses, Josette Garnier et Roxane Maranger qui, via leurs lectures attentives du manuscrit de soutenance, ont permis d'améliorer substantiellement le manuscrit final. Merci aussi au président du jury, Christophe Cudennec ainsi qu'aux examinateurs Philippe Amiotte-Suchet et Fabrice Vinatier pour leurs questions et remarques très pertinentes sur mon travail. Contrairement à ce que j'avais pu imaginer, j'ai finalement passé un très bon moment pendant la soutenance de cette thèse !

Pendant mes trois années passés à l'UMR SAS, j'ai eu la chance de croiser un grand nombre de personnes avec qui j'ai pu partager mes joies et mes tracas de doctorant, mon goût pour le tarot et les actualités et aussi pour certains quelques bières et promenades le week-end. Je pense en premier lieu à mes « co-bureau » Thomas, Julien (qui est parti très loin depuis !), Yosra (Bravo pour le poste !) puis Joshua et Lucas (bon courage tous les deux !). Merci aussi à ceux qui ont fait une thèse en avance sur moi de quelques mois/années comme Hugo, Laurène, Youssra, Stéphane, Pierre-Alexandre (vive les pauses à refaire le monde), Claire qui ont tenté de me montrer ce qu'il ne fallait pas faire : «tout » rédiger à la fin. Merci bien sûr à Laurent avec qui les échanges sur nos travaux respectifs ont nourri cette présente thèse, et qui m'a fait profiter de son expérience « actualisée » pour s'orienter dans les méandres administratifs. J'ai une petite pensée pour ceux vont terminer leurs doctorats dans les prochains mois/années : Antonin, Aymeric, Abderrahim, Sebastian etc. Vous ne faites pas votre doctorat pendant la meilleure période, bon courage à vous ! Un merci aussi à tous les stagiaires/CDDs qui se sont succédés à l'UMR SAS : Victor, Elisa, Thomas, Fabien, Céline, Ovidiu, Mavi, Clément, etc. -j'en oublie des dizaines, désolé- bref, les « non-titulaires » de la recherche publique : heureusement que nous sommes là pour apporter un peu de jeunesse (et de vie après le travail). Parmi les responsables de la bonne ambiance de l'UMR SAS, je ne peux oublier de mentionner «les travailleurs du (sous-) sol» de l'UMR : Kévin (bravo pour le Master !), les Yannick, Sylvain (Merci pour le chocolat !), Florian (Merci pour la bouteille !) mais aussi les services administratifs et les bibliothécaires. Merci à Sophie pour un coup de pouce à un moment critique ! Plus généralement, j'ai beaucoup apprécié ces trois années au contact de techniciens, d'ingénieurs et de chercheurs souvent passionnées. J'ai appris plus que ce que je l'aurais imaginé !

Merci à mes amis de longue date Jonathan (à qui je dois des relectures entre 3 heures et 7 heures du matin dans les derniers jours avant la soumission du manuscrit !), Redha et Thibault, que je n'ai pas pu voir beaucoup en cette fin de thèse, le contexte sanitaire, la distance et le boulot en n'aidant pas vraiment. Même si l'on peut passer un certain temps sans se voir, ça fait toujours plaisir de vous retrouver ! J'ai une pensée aussi pour ma famille, pour qui je n'ai pas été hyper-disponible, mais qui m'a soutenu pendant ces années qui sont passées si vite !

Bravo à mes deux « petites » sœurs, Coline et Julia qui ont toujours su se débrouiller toutes seules, et qui ont su organiser des moments pour que l'on se retrouve tous malgré la distance et autres contraintes.

Une bonne partie de ma vie professionnelle « pré-thèse » s'est déroulée au Brésil. Je n'aurais jamais fait cette thèse si je n'avais pas été embauché pour un stage de fin d'étude puis un peu plus de deux ans par Cézar Henrique Barra Rocha, à une époque où j'avais quelques vagues compétences techniques en géomatique et en statistiques ! Merci à lui, et aussi à mes anciens collègues et amis à qui je pense de souvent : Fabiano, Mateus, Tiago, Démétrius et Marcio.

Enfin, merci à mon épouse, Ana Paula. Elle m'accompagne depuis presque le début de mon parcours académique : nous nous sommes rencontrés en 2014, au Brésil, quand je commençais tout juste à m'intéresser aux rivières. Que de chemin parcouru depuis lors ! Merci de m'avoir suivi dans ce « froid » pays qu'est la France, malgré les difficultés et les renoncements que cela implique. Je lui suis reconnaissant pour m'avoir soutenu (et supporté), au cours de ces trois années. Ton soutien a été déterminant pour terminer cette thèse !

Table des matières

CHAPITRE 1 – INTRODUCTION GÉNÉRALE

1. L'eutrophisation des masses d'eau continentales et maritimes 23

1.1. Un phénomène mondial aux manifestations multiples 23

1.2. Forçage anthropique des cycles du carbone, de l'azote et du phosphore 25

1.3. Nutriment(s) limitant(s) la production primaire dans les écosystèmes aquatiques.. 26

1.4. Manifestations de l'eutrophisation dans une région agricole intensive: exemple de la Bretagne 26

2. Le bassin versant 27

2.1. Flux hydriques et compartiments au sein d'un bassin versant élémentaire 28

2.2. Le réseau hydrographique 29

3. Cycles biogéochimiques du carbone, de l'azote et du phosphore dans les versants et le réseau hydrographique 30

3.1. Le carbone dans les hydrosystèmes 30

3.1.1. Formes 30

3.1.2. Principaux processus régissant les transferts des versants au réseau hydrographique 31

3.1.3. Transformations dans le réseau hydrographique 32

3.2. L'azote dans les hydrosystèmes 33

3.2.1. Formes 33

3.2.2. Prépondérance du nitrate dans les milieux eutrophisés 33

3.2.3. Processus influençant les flux et les formes d'azote dans les cours d'eau et les versants 34

3.2.4. Transferts des versants au réseau hydrographique 36

3.3. Le phosphore dans les hydrosystèmes 37

3.3.1. Formes 37

3.3.2. Continuum de transfert du versant au cours d'eau. 38

3.3.3. Processus influençant les flux et les formes de phosphore dans les cours d'eau ... 40

3.4. Interactions et contrôles communs des cycles C-N-P 40

4. Variabilité spatio-temporelle des exports de carbone et de nutriments 40

4.1. Fluctuations des exports à plusieurs échelles temporelles 41

4.2. La variabilité spatiale des exports est élevée à l'échelle des têtes de bassin versant et souvent méconnue 41

5. Influence du paysage sur les exports de nutriments 43

5.1. Définitions 43

5.2. La composition du paysage comme déterminant imparfait des exports 44

5.3. Concept de « Surface source critique »/CSA 46

5.4. Influence de la configuration du paysage sur les exports de C-N-P et indices de configuration 47

6. Question de recherche et organisation du mémoire 51

6.1. Question de recherche principale 51
6.2. Questions détaillées et organisation du mémoire 51

CHAPITRE 2 – CONTEXTE, SITE D'ÉTUDE ET STRATÉGIE D'ÉCHANTILLONNAGE

1. Contexte du travail réalisé 53

2. Le projet Interreg CPES 53

3. Présentation du site d'étude 54

3.1. Activités agricoles et manifestation de l'eutrophisation 54
3.2. Milieu Physique 56
3.3. Mosaïque du paysage agricole 58

4. Stratégie d'échantillonnage : Définition d'une typologie et choix des bassins versants échantillonnés 59

5. Caractérisation du climat et de l'hydrologie 63

5.1. Moyennes climatiques et hydrologiques (2008-2017) 63
5.2. Variabilité des températures et des précipitations moyennes mensuelles pendant la période d'échantillonnage (mars 2018 – juillet 2019) 66
5.2.1. Comparaison aux moyennes mensuelles (1998-2017) 66
5.2.2. Variabilité spatiale 67

6. Variabilité spatiale et temporelle des paramètres de qualité d'eau 71

CHAPITRE 3 – STABILITÉ SPATIALE DE LA HIÉRARCHIE DES EXPORTS ET VARIABILITÉ SPATIO-TEMPORELLE DANS LES BASSINS VERSANTS AGRICOLES

1 Introduction 77

2 Materials and Methods 79

2.1 Site description and hydrochemical monitoring 79
2.2 Estimation of water quality metrics 81
2.3 Statistical analysis 83

3 Results 84

3.1 Variations of spatial persistence across seasons and flow conditions 84
3.2 Spatiotemporal variations of water chemistry and the influence from catchment characteristics 86
3.3 Controls of spatial persistence in water chemistry 86

4 Discussion 88

4.1 Spatial persistence of water chemistry across seasons and flow conditions 88
4.2 Primary controls of the observed spatial persistence of water chemistry..... 89
4.3 Implications for improved characterization of water chemistry 90
5 Conclusions 92
6 Supplementary Material 93

CHAPITRE 4-Partie I – INFLUENCE DE L'ORGANISATION SPATIALE DU PAYSAGE SUR LES EXPORTS D'AZOTE ET DE PHOSPHORE PAR LES PETITS BASSINS VERSANTS AGRICOLES

1. Introduction 109
2. Methods 111
2.1. Study site 111
2.2. Subcatchment monitoring 112
2.3. Spatial data sources and pre-processing 113
2.3.1. Hydrographic network 113
2.3.2. Digital Elevation Model 113
2.3.3. Nutrient sources 113
2.4. Landscape configuration index 114
2.5. Optimisation of (a, b) parameters and interpretation 115
2.6. Scaling of the optimized LCI 116
3. Results 116
3.1. Comparison of land-use composition and configuration metrics as predictors of NO_3^- and TP concentrations in headwater catchments 116
3.2. Spatial aggregations of the LCI-TP 119
4. Discussion 121
4.2. Spatial variability and temporal stability of critical source areas 123
4.3. Landscape homogenisation with increasing catchment size: consequences for management, monitoring and modelling 124

CHAPITRE 4-Partie II – INFLUENCE DES CULTURES ANNUELLES, PRAIRIES ET BANDES TAMPONS SUR LES EXPORTS DE CARBONE ORGANIQUE DISSOUT, NITRATE, ET FORMES DU PHOSPHORE

1. Introduction 133
2. Méthodes 134
2.1. Préparation des fichiers « sources » 134
2.2. Relations avec les concentrations médiane de carbone et de nutriments 139

3. Résultats 139

3.1. Stabilité de l'assolement global 139
3.2. Interprétation des coefficients a et b optimaux 141
3.3. Optimisation du LCI pour PP et TDP 142

4. Discussion 147

4.1. Archétypes de bassins versants exportateurs de N et de P : stratégies d'optimisation spatiales à l'échelle du versant 147
4.2. Les sources de DOC et de TDP ne coïncident que partiellement 150
4.3. Facteurs confondants 150
4.3.1. Présence d'animaux et pratiques agricoles 150
4.3.2. Les prairies et les bandes tampons sont localisées préférentiellement dans les surfaces sensibles 151
4.3.3. Stabilité spatiale du paysage 153

5. Conclusion et perspectives 153

CHAPITRE 5 – MODULATION DANS LE RÉSEAU HYDROGRAPHIQUE DES DYNAMIQUES DES EXPORTS DE C-N-P DANS UN BASSIN VERSANT AGRICOLE DE MÉSO-ÉCHELLE

1. Introduction 159

2. Materials and Methods 161

2.1. Study area 161
2.2. General methodological approach 163
2.3. Hydrochemical monitoring 164

3. Results 169

3.1. Hydro-climatic conditions 169
3.2. Headwater clustering and classification 169
3.3. Point-source loads 170
3.4. Comparing source signal and outlet signal concentrations 171
3.5. Apparent production and retention by the river network 172
3.6. Relationships among water quality parameters 175

4. Discussion 176

4.1. In-stream processes influence carbon and nutrient dynamics at the mesoscale 176
4.2. Hydrological control of river network alterations 177
4.3. Impacts on annual mass balances 178
4.4. Consequences for nutrient ratios 180

5. Conclusion 181

6. Supplementary Material 182

6.1. Additional information on study site 182
6.2. Additional information on wastewater treatment plants 185
6.3. Additional information on river network alteration..... 186
6.4. Nutrient ratios for source signal (modelled) and outlet (measured) 189

CHAPITRE 6 – DISCUSSION, CONCLUSION ET PERSEPECTIVES

1. Complexité du signal hydrochimique C-N-P à l'exutoire d'un bassin versant de méso-échelle 195

2. Complémentarités des stratégies échantillonnages à haute densité spatiale et haute résolution temporelle. 199

3. Stratégies de réorganisation du paysage pour atteindre différents objectifs de qualité d'eau 201

3.1. Dynamiques temporelles des nutriments dans le plan d'eau pendant la période de croissance des cyanobactéries : indices sur l'origine immédiate des nutriments 202
3.2. Réduction du N du lac pendant la période de croissance des cyanobactéries 203
3.2.1. Distribution des âges de l'eau présente dans le lac pendant la période de croissance des cyanobactéries 203
3.2.2. Réduction du flux de N printanier: réorganisation des surfaces agricoles pour maximiser la rétention dans le réseau hydrographique..... 205
3.3. Réduction du flux annuel de P à l'exutoire du bassin-versant de méso-échelle ... 208
3.3.1. Réorganisation de l'assolement dans les versants et interceptions des flux superficiels 208
3.3.2. Stratégie à l'échelle du bassin versant de méso-échelle prenant en compte la sensibilité des sous bassins versants. 209

4. Conclusion 212

5. Perspectives scientifiques 215

RÉFÉRENCES GÉNÉRALES ……..……216

Liste des Tables principales

CHAPITRE 1 – INTRODUCTION GENERALE

Table 1. Exemples d'indices spécifiques à l'écologie du paysage mis en relation avec les flux et/ou les concentrations en nutriments à l'exutoire de bassins versants (Liu et al., 2020). ... 49

CHAPITRE 2 – CONTEXTE, SITE D'ÉTUDE ET STRATÉGIE D'ÉCHANTILLONNAGE

Table 1. Caractéristiques principales de composition du paysage des bassins versants suivis 62

Table 2. Moyennes mensuelles et annuelles ± écart-type de la température, des précipitations, de l'ETP et de la lame d'eau dans le bassin versant de l'Yvel. 65

CHAPITRE 3 – STABILITÉ SPATIALE DE LA HIÉRARCHIE DES EXPORTS ET VARIABILITÉ SPATIO-TEMPORELLE DANS LES BASSINS VERSANTS AGRICOLES

Table 1. Mean (standard deviation) of spatial persistence (SP_{pairs}) and spatial CV (SCV) (mean of all dates), and of temporal CV (TCV) and temporal synchrony (Syn) (mean of all sites) for each parameter. SP_{FWC} is the SP calculated from flow-weighted mean concentration. 84

CHAPITRE 4-Partie II – INFLUENCE DES CULTURES ANNUELLES, PRAIRIES ET BANDES TAMPONS SUR LES EXPORTS DE CARBONE ORGANIQUE DISSOUT, NITRATE, ET FORMES DU PHOSPHORE

Table 1. Cultures présentes dans le bassin versant de l'Yvel et catégories associées (culture d'hiver, culture d'été, prairie ou bandes enherbées). 134

Table 2. Table de conversion des valeurs issues de la télédétection en code groupe RPG correspondant. 136

Table 3. Sources, facteur dominant et concentration des sources critiques pour PP, TDP, DOC et NO_3^- 146

CHAPITRE 5 – MODULATION DANS LE RÉSEAU HYDROGRAPHIQUE DES DYNAMIQUES DES EXPORTS DE C-N-P DANS UN BASSIN VERSANT AGRICOLE DE MÉSO-ÉCHELLE

Table 1. Estimated daily total loads (kg) of NO_3^-, TP, SRP, DOC and Cl^- for the two point-source sampling dates 170

CHAPITRE 6 – DISCUSSION, CONCLUSION ET PERSEPECTIVES

Table 1. Rétention apparente du NO_3 dans le réseau hydrographique (RH) pour les eaux présentes dans le lac au 30 Juin et au 30 Septembre 205

Liste des Tables supplémentaires

CHAPITRE 3 – STABILITÉ SPATIALE DE LA HIÉRARCHIE DES EXPORTS ET VARIABILITÉ SPATIO-TEMPORELLE DANS LES BASSINS VERSANTS AGRICOLES

Table S1. Mean land properties and use (range for monitored subcatchments) 93

CHAPITRE 5 – MODULATION DANS LE RÉSEAU HYDROGRAPHIQUE DES DYNAMIQUES DES EXPORTS DE C-N-P DANS UN BASSIN VERSANT AGRICOLE DE MÉSO-ÉCHELLE

Table S1. Landscape composition attributes of monitored subcatchments and outlet of the mesoscale catchment 184
Table S2. Estimated mean individual load in $kg.d^{-1}$ for the seven WWTPs, population equivalent capacity, technology of wastewater treatment, estimate of TP removal (in % of the estimated input TP load), and TP contribution (in % of the catchment WWTPs TP load). .. 185

Liste des Figures principales

CHAPITRE 1 – INTRODUCTION GENERALE

Figure 1. État actuel des variables de contrôle pour sept des limites planétaires (Steffen et al., 2015) 24
Figure 2. Forçages anthropiques des cycles globaux du carbone, de l'azote et du phosphore. 25
Figure 3. Bassins versants des baies et des plans d'eau impactés par des manifestations récurrentes de l'eutrophisation en Bretagne, France. 27
Figure 4. Schéma des différents compartiments d'un bassin versant et flux hydriques 28
Figure 5. Classification des réseaux hydrographiques d'après Strahler 29
Figure 6. Spatialisation des facteurs influençant la production et les transferts de DOC à l'échelle du bassin versant élémentaire. 32
Figure 7. Différentes formes du carbone dans les écosystèmes aquatiques et leurs interactions. 33
Figure 8. Concentrations en différentes formes de N dans 57 rivières européennes selon un gradient d'azote total. 34
Figure 9. Principales transformations de l'azote inorganique. 36
Figure 10. Schéma conceptuel des transferts de nitrate du versant vers le cours d'eau à hautes eaux et à basses eaux dans la région du site d'étude 37
Figure 11. Les composantes du continuum de transfert du phosphore des surfaces agricoles vers les cours d'eau 39
Figure 12. Variabilité des concentrations pour différents paramètres de qualité d'eau dont le carbone et des nutriments en fonction de l'aire du bassin versant. 42
Figure 13. Perte de relation entre la composition du paysage et les flux de P (A) et N (B) dans les petits bassins versants agricoles. 45
Figure 14. Influence de caractéristiques du paysage sur les sources, la mobilisation et le transport de constituants de la qualité de l'eau. 45
Figure 15. Illustration du concept de « Surface sources critiques » (CSAs) 46
Figure 16. Deux niveaux d'étude de la configuration du paysage. 48
Figure 17. Illustration d'indices de configuration du paysage basés sur la topographie 50

CHAPITRE 2 – CONTEXTE, SITE D'ÉTUDE ET STRATÉGIE D'ÉCHANTILLONNAGE

Figure 1. Sites pilotes dans le projet et principe des Paiements pour Services Environnementaux 54

Figure 2. Vue du Lac au Duc depuis le Club nautique de Ploërmel Brocéliande, août 2018. Source : SMGBO. 55
Figure 3. Hydrographie, altitude et pentes dans le bassin versant de l'Yvel. Source : IGN, 2018. 56
Figure 4. Profondeur moyenne et types de sol dans le bassin versant de l'Yvel. Source : Sols de Bretagne, 2015 57
Figure 5. Réseau routier et parcelles drainées dans le bassin versant de l'Yvel. 58
Figure 6. Usage et occupation du sol dans le bassin versant de l'Yvel 59
Figure 7. Données utilisées pour définir une typologie de sous bassin versant 60
Figure 8. Méthodologie utilisée pour établir une typologie de sous bassin versant et définir les têtes de bassin versant échantillonnées..... 61
Figure 9. Bassins versants des points d'échantillonnage sur les cours d'eau suivis de mars 2018 à juillet 2019 et typologie des têtes de bassin versant basée sur le clustering des données relatives à la composition du paysage. 61
Figure 10. Localisation des points de suivi et des stations Météo France. 63
Figure 11. Boxplots des moyennes climatiques et hydrologiques mensuelles de 1998 à 2017. 64
Figure 12. Écarts aux moyennes mensuelles climatiques (1998-2017) de la température et des précipitations pendant la période d'étude (mars 2018-juillet 2019)..... 66
Figure 13. Précipitations mensuelles pendant les 17 mois de suivi à partir des données SAFRAN. 68
Figure 14. Températures moyennes mensuelles pendant les 17 mois de suivi à partir des données SAFRAN. 69
Figure 15. Précipitations horaires la veille et le jour de chaque échantillonnage dans les trois stations Météo France comprises dans le bassin versant de l'Yvel. 70
Figure 16. Variabilité spatiale des exports de C-N-P en fonction des terciles du débit long-terme (1988-2017) à l'exutoire du site d'étude. 72
Figure 17. Variabilité spatiale de paramètres physico-chimiques de la qualité de l'eau en fonction des terciles du débit long-terme (1988-2017) à l'exutoire du site d'étude..... 73

CHAPITRE 3 – STABILITÉ SPATIALE DE LA HIÉRARCHIE DES EXPORTS ET VARIABILITÉ SPATIO-TEMPORELLE DANS LES BASSINS VERSANTS AGRICOLES

Figure 1. Hydrographic network and sampling points in the Yvel catchment. 80
Figure 2. Conceptual diagram of how water chemistry could vary through space and time. . 82
Figure 3. Time series of the spatial persistence (SP_{pairs}). 85

Figure 4. Pairwise comparison among spatial persistence (SP_{pairs}), spatial and temporal coefficient of variation (CV), and temporal synchrony. 87
Figure 5. Spatial persistence (average per parameter) as a function of (a) temporal CV/spatial CV (TCV/SCV) and (b) the multiple linear regression predictions based on TCV/SCV and temporal synchrony..... 87
Figure 6. Sensitivity of mean spatial persistence to the number of sampling dates for three parameters with low (DOC), high (TDP) and very high (NO_3^-) spatial persistence..... 92

CHAPITRE 4-Partie I – INFLUENCE DE L'ORGANISATION SPATIALE DU PAYSAGE SUR LES EXPORTS D'AZOTE ET DE PHOSPHORE PAR LES PETITS BASSINS VERSANTS AGRICOLES

Figure 1. Monitored subcatchments, land use in 2018, hydrography and roads/ditches in the Yvel catchment. 112
Figure 2. Steps used to calculate the LCI given a=1.5 and b=1.0 for 2 of the 19 monitored subcatchments. Example of agricultural subcatchments with similar landscape composition but contrasting landscape configuration. 115
Figure 3. **a** Optimisation plans for LCI parameters a and b used to predict median concentration of NO_3^- and TP in 19 headwater catchments. **b** Scatter plots between ranks of median [TP] and ranks of landscape composition (left) and optimised LCI for TP (right). 117
Figure 4.Comparison of landscape composition and optimised LCI as predictors of TP concentrations, for all sampling dates. 118
Figure 5. **a** Excerpt of the study area: top 5% and 1% of weighted pixels according to LCI-TP, **b** LCI-TP aggregated at the field scale and **c** histogram of $LCI\text{-}TP_{field}$ values for the whole study area. **d** LCI-TP for 1 km^2 subcatchments and **e** 25 km^2 subcatchments and associated histograms (**f** and **g**), respectively 120
Figure 6. Ratio of the LCI-TP to landscape composition index as a function of area for 500 random subcatchments in the study area. 121

CHAPITRE 4-Partie II – INFLUENCE DES CULTURES ANNUELLES, PRAIRIES ET BANDES TAMPONS SUR LES EXPORTS DE CARBONE ORGANIQUE DISSOUT, NITRATE, ET FORMES DU PHOSPHORE

Figure 1. Assolement de 2010 à 2019. Focus sur une zone localisée dans le centre du bassin versant de l'Yvel (1km d'ouest en est, 2km du nord au sud). 137
Figure 2. Extrait des différents fichiers «sources» générés. Focus sur une zone localisée dans le centre du bassin versant de l'Yvel (1km d'ouest en est, 2km du nord au sud). BT = Bande tampon, SAU = Surface agricole utile. 138

Figure 3. Évolution de de l'assolement (2010-2019) par « code groupe » et par catégorie de cultures dans le bassin versant de l'Yvel (375 km^2). 140
Figure 4. Évolution de de l'assolement (2010-2019) dans une tête de bassin versant agricole. Exemple du bassin versant du P24 (1,46 km^2)..... 141
Figure 5. Importance de l'accumulation de flux (facc) versus importance de l'inverse de la distance au cours d'eau (1/fls) sur les valeurs prises par le LCI en fonction de a et b. 142
Figure 6. Importance relative des 5% des pixels doit les poids sont les plus élevés en fonction de a et b..... 142
Figure 7. Optimisation du LCI pour PP et TDP pour les différentes sources envisagées.... 144
Figure 8. Optimisation du LCI pour DOC et NO_3^- pour les différentes sources envisagées. 146
Figure 9. Archétypes d'un bassin versant exportateur de NO_3^-, d'un bassin versant exportateur de TP (assolement de 2018) et séries temporelles de NO_3^- et TP associées. 148
Figure 10. Proportions des catégories d'assolement (2018) dans la surface agricole, les 5% et 1% les plus sensibles pour les transferts de TP déterminés à partir du LCI(1.4, 2.2). 152

CHAPITRE 5 – MODULATION DANS LE RÉSEAU HYDROGRAPHIQUE DES DYNAMIQUES DES EXPORTS DE C-N-P DANS UN BASSIN VERSANT AGRICOLE DE MÉSO-ÉCHELLE

Figure 1. Hydrographic network and land use of the Yvel catchment in 2018..... 161
Figure 2. Flowchart of the methodological developed. 163
Figure 3. Steps to calculate the diffuse component of the source signal and its associated 90% prediction interval for one element on one date..... 167
Figure 4. Discharge variations during the study period..... 169
Figure 5. Annual flow-weighted mean concentration and amplitude of DOC, NO_3 and TP in the 18 monitored subcatchments from 21 June 2018 to 11 June 2019 (22 dates), clustered into 4 clusters that differed in export regimes of these elements..... 170
Figure 6. NO_3 (mg $N.L^{-1}$), TP (mg $P.L^{-1}$) and DOC (mg $C.L^{-1}$) concentrations measured at the catchment outlet (outlet signal) on 30 dates and the corresponding modelled expected concentrations (source signal). 172
Figure 7. River network (RN) alteration of NO_3, TP and DOC as a function of sampling date and square-root-transformed mean daily discharge. 173
Figure 8. River network (RN) alteration of TP as a function of SRP alteration and NO_3 alteration as a function of DOC alteration. 175

CHAPITRE 6 – DISCUSSION, CONCLUSION ET PERSEPECTIVES

Figure 1. Relations logQ-logC mensuelles à partir de données quotidiennes (échantillonneur automatique) pour les 4 fractions du Phosphore à l'exutoire du bassin versant dans le Lac (Avril 2018 - Juin 2019). 196
Figure 2. L'asséchement des têtes de bassin versant est un phénomène progressif tandis que la reprise des écoulements est un phénomène rapide 198
Figure 3. Concentrations de nutriments à l'entrée, dans le milieu et dans la partie aval du Lac au Duc pendant les cycles saisonniers 2018-2019. TN : Azote Total, TDN : Azote Dissout Total. Source : Le Moal et al., 2021 203
Figure 4. Distribution des eaux présentes dans le lac au début.de l'été (30 Juin) 204
Figure 5. Distribution des eaux présentes dans le lac à la fin.de l'été (30 Septembre). 205
Figure 6. Réorganisation des surfaces agricoles pour maximiser la rétention dans le réseau hydrographique. 206
Figure 7. Stratégie d'assolement intra versant visant à réduire les transferts de P du versant au cours d'eau. 209
Figure 8. Indice de Composition du Paysage (A) et Indices de Sensibilité (B) et Configuration (C) calibrés sur les exports de TP. Relation entre ces trois Indices (D). 210

Liste des Figures supplémentaires

CHAPITRE 3 – STABILITÉ SPATIALE DE LA HIÉRARCHIE DES EXPORTS ET VARIABILITÉ SPATIO-TEMPORELLE DANS LES BASSINS VERSANTS AGRICOLES

Figure S1. Concentrations of all parameters through time for monitored subcatchments. 94
Figure S2. Time series of the spatial persistence (SP_{pairs}) for (a) F^-, Br^-, Cl^-, SO_4^{2-}, and (b) pH, dissolved O_2, conductivity and $SUVA_{254}$. (c) Daily discharge at the outlet of the catchment and dates of sampling. 95
Figure S3. (a-d) Time series of spatial persistence calculated from flow-weighted mean concentration (SP_{FWC}) for all monitored parameters. (e) Daily discharge at the outlet of the catchment and dates of sampling. 96
Figure S4. Comparison between the spatial persistence calculated from pair-wise correlations (SP_{pairs}) and from flow-weighted mean concentrations (SP_{FWC}). 97
Figure S5. Correlations between the spatial persistence calculated from pair-wise correlations (SP_{pairs}) and from flow-weighted mean concentrations (SP_{FWC}). 98
Figure S6. Evolution of spatial CV for all measured parameters as a function of sampling dates (a) and of temporal CV and temporal synchrony as a function of the surface area of the subcatchments (b and c). 99

Figure S7. Rank correlations between catchment characteristics and flow-weighted mean concentrations. 100
Figure S8. Network of Spearman's rank correlations between catchment characteristics (landscape metrics)..... 100

CHAPITRE 4-Partie I – INFLUENCE DE L'ORGANISATION SPATIALE DU PAYSAGE SUR LES EXPORTS D'AZOTE ET DE PHOSPHORE PAR LES PETITS BASSINS VERSANTS AGRICOLES

Figure S1. Landscape Configuration (LCI-TP) versus Landscape Composition (LCI(0,0)) in random subcatchments of the study site for subcatchments <= 50 km^2 (headwater) and subcatchments >50 km^2 (mesoscale) **a** Scatter plot for all the random subcatchments **b** Focus on the range in which Landscape Composition varies for subcatchments > 50 km^2 and separate regression analysis for headwater (<50 km^2) and mesoscale (>50 km^2) subcatchments..... 126

CHAPITRE 5 – MODULATION DANS LE RÉSEAU HYDROGRAPHIQUE DES DYNAMIQUES DES EXPORTS DE C-N-P DANS UN BASSIN VERSANT AGRICOLE DE MÉSO-ÉCHELLE

Figure S1. Estimated soil depth in the study site..... 182
Figure S2. Dominant soil type in the study site..... 182
Figure S3. Potential riparian wetlands delimited by climato-topographic index and tile drained plot in the study site 183
Figure S4. River network alteration of DOC (A), NO3 (B), TP(C) and SRP(D) as a function of mean air temperature of the previous 15 days.. 186
Figure S5. River network alteration of DOC (A), NO_3 (B), TP(C) and SRP(D) as a function of modelled source concentration. 187
Figure S6. River network (RN) alteration of SRP as a function of (A) sampling date and (B) square-root-transformed mean daily discharge (Q). 188
Figure S7. Median molar ratios for dissolved nutrients and carbon for source signal and outlet signal as a function of discharge: A) (DIC+DOC):NO3, B) (DIC+DOC):TDP, C) NO3:TDP and D) TDP:TP. 189

Chapitre 1 : Introduction générale

1. L'eutrophisation des masses d'eau continentales et maritimes

1.1. Un phénomène mondial aux manifestations multiples

L'eutrophisation des écosystèmes aquatiques est due à leur enrichissement en nutriments, principalement l'azote (N) et le phosphore (P). L'eutrophisation se manifeste comme un développement excessif des producteurs primaires, ce qui mène à un appauvrissement en oxygène du milieu et à une perte de biodiversité (Pinay et al., 2017).

Une des manifestations de l'eutrophisation est la multiplication de « zones mortes » dans presque toutes les mers du monde depuis le milieu des années 1960, date à laquelle les premières furent observées dans la Baie de Chesapeake aux Etats-Unis et dans la Mer Baltique (Diaz and Rosenberg, 2008; Le Moal et al., 2018). Ces « zones mortes » sont dues à l'anoxie provoquée par la décomposition de grandes quantités de phytoplancton et macro-algues. Les « marées vertes », c'est-à-dire l'échouage massif de macro algues sur le littoral, sont une autre manifestation de l'eutrophisation des milieux marins (Ye et al., 2011). En eaux douces, l'une des manifestations est l'efflorescence de cyanobactéries. Ces dernières produisent potentiellement des toxines qui peuvent être nocives pour les autres organismes aquatiques ainsi que pour la faune terrestre consommant cette eau, voire présenter des risques pour la santé humaine (Carmichael et al., 2001). Le réchauffement climatique est un facteur favorisant la fréquence et l'importance des efflorescences de cyanobactéries (Paerl and Paul, 2012).

Ces manifestations de l'eutrophisation des écosystèmes aquatiques sont rassemblées sous le terme d'« efflorescences algales nocives ». Leurs impacts économiques (Pretty et al., 2003; Dodds et al., 2009) et écologiques –diminution de la biodiversité- (Hillebrand and Sommer, 2000; Cook et al., 2018) sont conséquents. Au cours des dernières décennies, certaines masses d'eau, principalement dans les pays développés, ont été restaurées avec succès (Jeppesen et al., 2007; Minaudo et al., 2015) via la réduction des flux de nutriments des versants vers les cours d'eau. Malgré des réductions importantes des flux de phosphore, en particulier du phosphore issu des stations d'épuration (flux ponctuel), certains lacs continuent de souffrir d'efflorescences de cyanobactéries (Jacquet et al., 2005). Dans les régions agricoles des pays développés, les flux de phosphore et d'azote sont maintenant majoritairement diffus et ont pour origine la (sur)fertilisation des cultures (Dupas et al., 2015a; Dupas et al., 2018). Dans la région des Grands Lacs (Steffen et al., 2014) et dans les bassins versants alimentant la baie de Chesapeake (Kleinman et al., 2019), les efflorescences algales nocives sont encore d'actualité malgré de nombreux efforts consentis pour diminuer les flux ponctuels et diffus de nutriments. Les temps de transit de l'eau et des nutriments des sols aux rivières peuvent dépasser 10 ans pour l'azote (Dupas et al., 2020) et le phosphore (Powers et al., 2016; Goyette et al., 2018). Ces temps de transit expliquent le décalage temporel entre

l'adoption de mesures et la réduction des flux de nutriments dans les rivières. De plus, l'adoption de certaines pratiques agricoles peut avoir des effets adverses inattendus, comme par exemple augmenter la fraction soluble des exports de nutriments ou bien n'atténuer les exports que temporairement (Dodd and Sharpley, 2016; Jarvie et al., 2017; Fanelli et al., 2019).

Si de nombreux efforts sont faits via des législations contraignantes, particulièrement en Europe (WFD, 2000) et aux Etats-Unis (EPA, 1972), l'eutrophisation des masses d'eau continentales et maritimes y est un problème d'actualité et progresse dans les pays en voie de développement. La tendance actuelle des flux de nutriments vers les océans est à la hausse dans les tropiques (Lee et al., 2019), particulièrement en Chine (Strokal et al., 2016) et en Amérique du Sud (van der Struijk and Kroeze, 2010). Ce problème global de l'eutrophisation est reflété par le dépassement des limites planétaires (Steffen et al., 2015) pour les flux biochimiques de phosphore et d'azote (Figure 1).

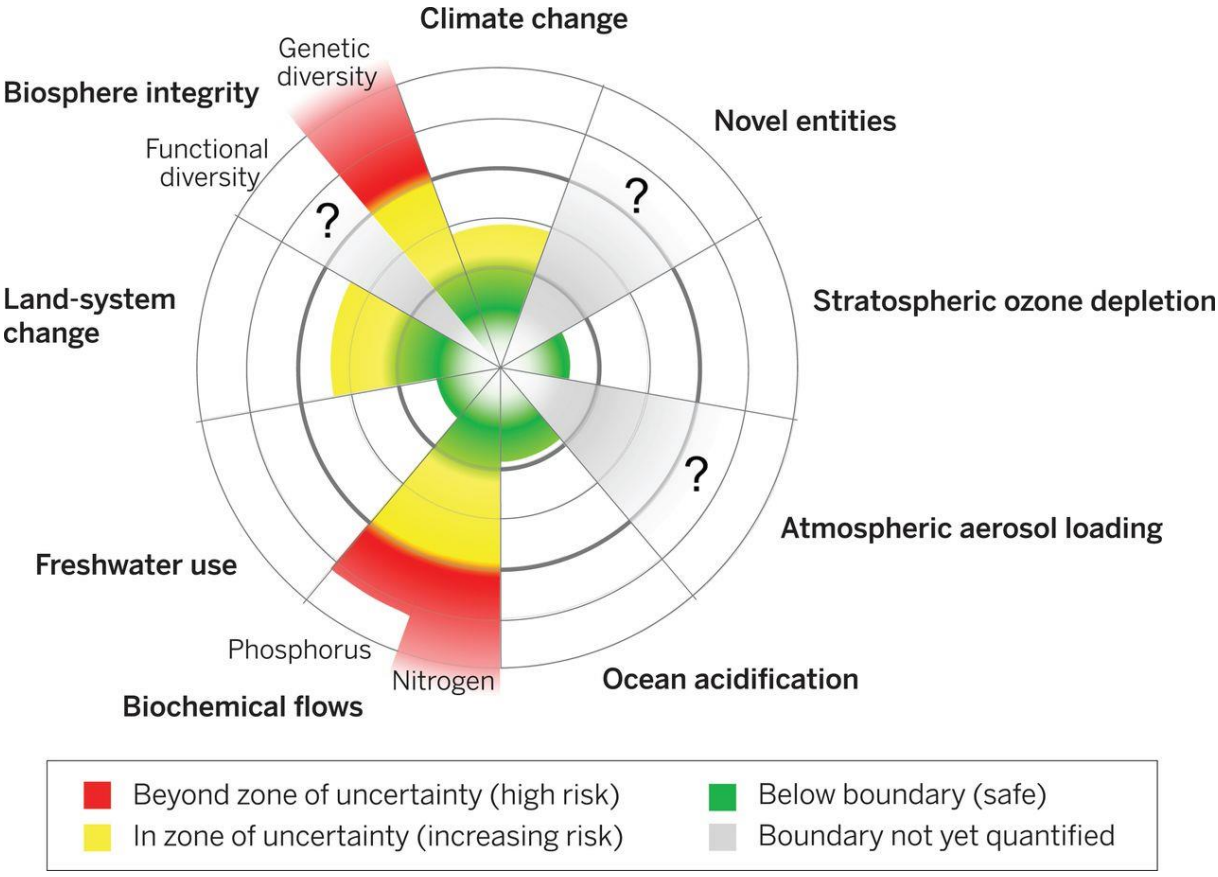


Figure 1. État actuel des variables de contrôle pour sept des limites planétaires (Steffen et al., 2015)

La limite planétaire est considérée comme dépassée pour le phosphore car étant donné un flux annuel de phosphore des terres vers l'océan estimé de 9 à 32 $TgP.an^{-1}$, la concentration moyenne mondiale de phosphore dans les eaux douces excède systématiquement les limites estimées pour éviter les manifestations de l'eutrophisation des écosystèmes lentiques et lotiques de 24 $\mu g.L^{-1}$ et 160 $\mu g.L^{-1}$, respectivement (Carpenter and Bennett, 2011). Pour

déterminer la limite planétaire du flux d'azote, quatre impacts environnementaux majeurs sont pris en compte : les concentrations d'ammoniac (NH_3) dans l'atmosphère, le forçage radiatif dû au protoxyde d'azote (N_2O), la pollution des eaux pour la consommation par le nitrate (NO_3^-) et l'eutrophisation des écosystèmes aquatiques. L'estimation actuelle de 150 TgN.an^{-1} appliqués sur les surfaces agricoles mondiales surpasse la limite planétaire estimée entre 20-130 TgN.an^{-1} selon l'impact environnemental considéré et la méthodologie employée (de Vries et al., 2013).

1.2. Forçage anthropique des cycles du carbone, de l'azote et du phosphore

Les cycles globaux du carbone, de l'azote et du phosphore ont été perturbés par l'action de l'homme (Figures 1 et 2). La concentration de dioxyde de carbone dans l'atmosphère est passée de 280 ppm en 1750 à 415 ppm en 2020 (Figure 2B) principalement à cause de la consommation des combustibles fossiles (Figure 2A) mais aussi des changements globaux de l'usage des terres, avec notamment la conversion de forêts en terres agricoles.

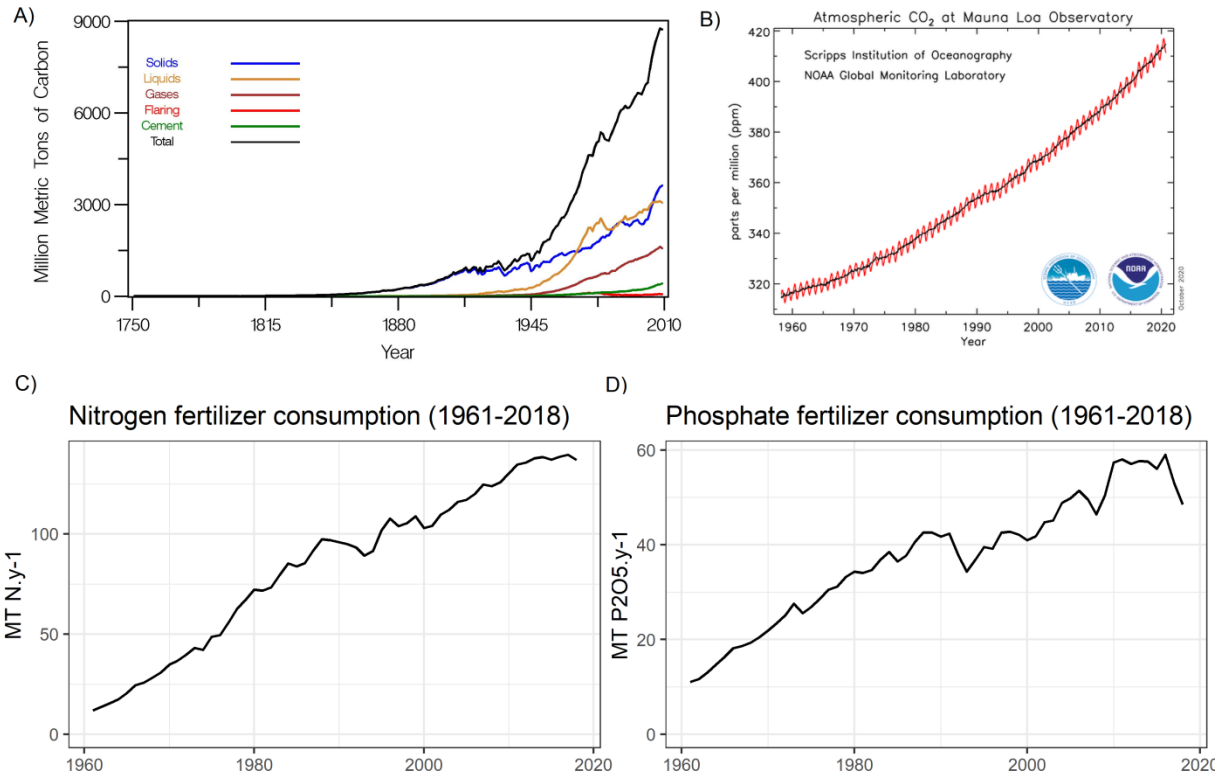


Figure 2. Forçages anthropiques des cycles globaux du carbone, de l'azote et du phosphore. A) Carbone (MT.an^{-1}) émis par la combustion d'énergies fossiles et la production de ciment de 1750 à 2010 (Boden et al., 2011) B) Augmentation de la concentration de CO_2 dans l'atmosphère (NOAA, 2020) C) Consommation mondiale d'engrais azotés (MT N.an^{-1}) de 1961 à 2018 (FAO, 2021a) D) Consommation mondiale d'engrais phosphatés (MT P_2O_5.an^{-1}) de 1961 à 2018 (FAO, 2021b)

Le dérèglement des cycles globaux de l'azote et du phosphore sont liés à l'agriculture, ces deux éléments étant nécessaires à la croissance des plantes, ils sont utilisés massivement (Figures 2C et 2D), conjointement avec le potassium, pour la fertilisation des cultures. Le procédé Haber-Bosch permet de transformer le diazote de l'atmosphère, réservoir

virtuellement illimité d'azote, en nitrate et ammonium qui servent à la fertilisation. Certains considèrent que la mise au point de ce procédé est la découverte qui a eu le plus d'impact sur l'humanité. Aujourd'hui plusieurs milliards de personnes dépendent directement ou indirectement de cultures fertilisées via les produits issus de ce procédé. Le phosphore utilisé dans la fertilisation des cultures a lui une origine principalement géogénique, il y a un enjeu fort de la ressource, car les réserves mondiales exploitables sont concentrées dans quelques gisements, dont 70% au Maroc (USGS, 2020).

1.3. Nutriment(s) limitant(s) la production primaire dans les écosystèmes aquatiques

Pendant longtemps un paradigme faisait consensus : les flux d'azote sont les principaux responsables des efflorescences algales nocives en milieu marin tandis que ce sont ceux de phosphore dans les eaux douces (Anderson et al., 2002). Ce paradigme a été « érodé » ces dernières années pour tous les écosystèmes aquatiques. Un faisceau d'indices convergents détermine qu'il est nécessaire de diminuer à la fois les flux d'azote et ceux de phosphore, et de s'intéresser à leurs ratios et spéciations (e.g. Howarth and Paerl, 2008; Conley et al., 2009; Dodds and Smith, 2016; Glibert, 2017; Paerl, 2017; Shatwell and Köhler, 2018), quel que soit l'écosystème aquatique considéré. Dans le cas de la restauration de lacs, le paradigme « réduction du P seulement » est cependant encore défendu par une partie de la communauté scientifique (e.g. Schindler, 2012; Schindler et al., 2016).

Les cycles du carbone (C), de l'azote et du phosphore dans le sol et dans l'eau sont liés par des interactions principalement biotiques. L'étude la stœchiométrie écologique, c'est-à-dire du ratio C:N:P est un outil puissant pour l'étude des écosystèmes (Hessen et al., 2013). Il y a un intérêt croissant pour l'étude conjointe de ces trois cycles dans les rivières et leurs bassins versants (Seitzinger et al., 2005; Crossman and Whitehead, 2016; Dupas, 2017; Jarvie et al., 2018; Maranger et al., 2018; Guillemot et al., 2020; Strohmenger et al., 2020) et certains préconisent notamment un « rééquilibrage stœchiométrique » comme moyen de lutter contre les manifestations de l'eutrophisation (Stutter et al., 2018).

1.4. Manifestations de l'eutrophisation dans une région agricole intensive: exemple de la Bretagne

La Bretagne est une région française dont le territoire est façonné par l'agriculture intensive. La Superficie Agricole Utilisée (SAU) occupe 62 % du territoire en 2016. Elle a été pionnière dans l'intensification de l'agriculture en France au sortir de la Seconde Guerre Mondiale. L'augmentation des rendements nécessaire pour nourrir la population française a été obtenue, entre autres, par le recours massif aux fertilisants minéraux. C'est aujourd'hui une région où domine un système de production agricole qualifié de « polyculture-élevage », c'est-à-dire qu'il combine une ou plusieurs cultures destinées à la vente ou à l'alimentation des animaux et au moins un élevage. La région bretonne occupe environ 13% du territoire français métropolitain mais produit plus de la moitié des porcs français (56 %), et est aussi la première productrice

de veaux (21 %), de poulets de chair (33 %), d'œufs de consommation (42 %) et de lait (22 %) (Agreste, 2018). Destiné à l'alimentation des élevages (fréquemment hors-sol), le blé tendre, le maïs et les prairies occupent la majeure partie de la surface agricole. Une partie de l'alimentation des élevages est aujourd'hui importée, principalement le soja. Les effluents de ces élevages sont réutilisés dans la fertilisation des champs. La Bretagne est aussi une région « légumière » avec d'importantes productions de choux-fleurs, d'épinard, de petits pois, d'oignons et d'échalotes.

La fertilisation des cultures génère des pertes de nutriments vers la nappe ou les cours d'eau directement, ce qui a pour conséquence une eutrophisation des masses d'eaux. Deux manifestations sont communes en Bretagne : les « marées vertes » dans les baies peu circulantes et les efflorescences de cyanobactéries dans les retenues d'eau (Figure 3).

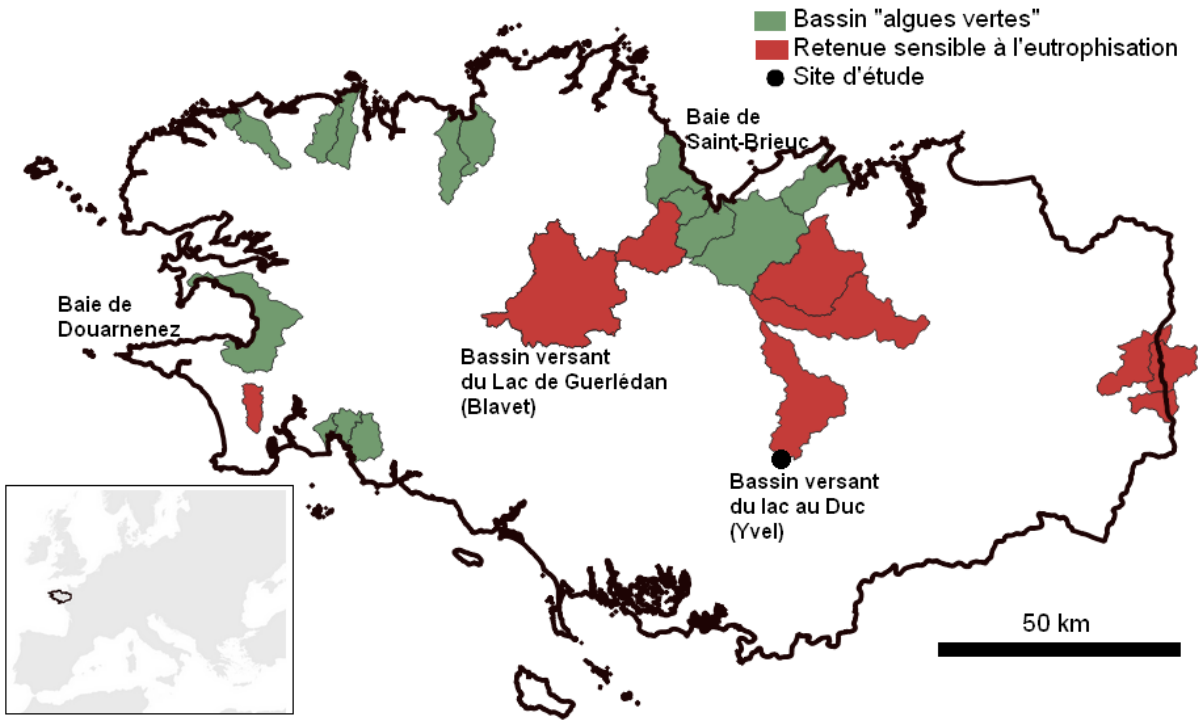


Figure 3. Bassins versants des baies et des plans d'eau impactés par des manifestations récurrentes de l'eutrophisation en Bretagne, France.

Parmi ces écosystèmes particulièrement impactés par l'eutrophisation, celui marqué d'un point noir, approximativement au centre de la Bretagne, est le site d'étude de ce mémoire.

2. Le bassin versant

Un bassin versant hydrographique est un territoire sur lequel tous les écoulements des eaux convergent vers un même point, nommé exutoire du bassin versant. Il est possible de définir un bassin versant pour tout point d'un territoire, même en en-dehors d'un cours d'eau. Les bassins versants sont des réacteurs hydro-biogéochimiques complexes. Ils reçoivent de l'eau,

différents éléments chimiques et de l'énergie, les transportent vers des compartiments distincts et les transforment en diverses formes (Li, 2019).

2.1. Flux hydriques et compartiments au sein d'un bassin versant élémentaire

Le demi bassin versant d'un ruisseau de premier ordre (Strahler, 1957) ou la surface drainée directement par un cours d'eau est qualifié de versant (Figure 4). L'eau issue des précipitations percole dans les différents compartiments du versant (zone racinaire/sol, zone non saturée/horizon altéré, zone fissurée) et contribue au débit du ruisseau de premier ordre à travers des écoulements plus ou moins rapides et profonds. Une partie, parfois majoritaire, de l'eau des précipitations est evapotranspirée par la végétation du bassin versant ou directement évaporée des surfaces non végétalisées.

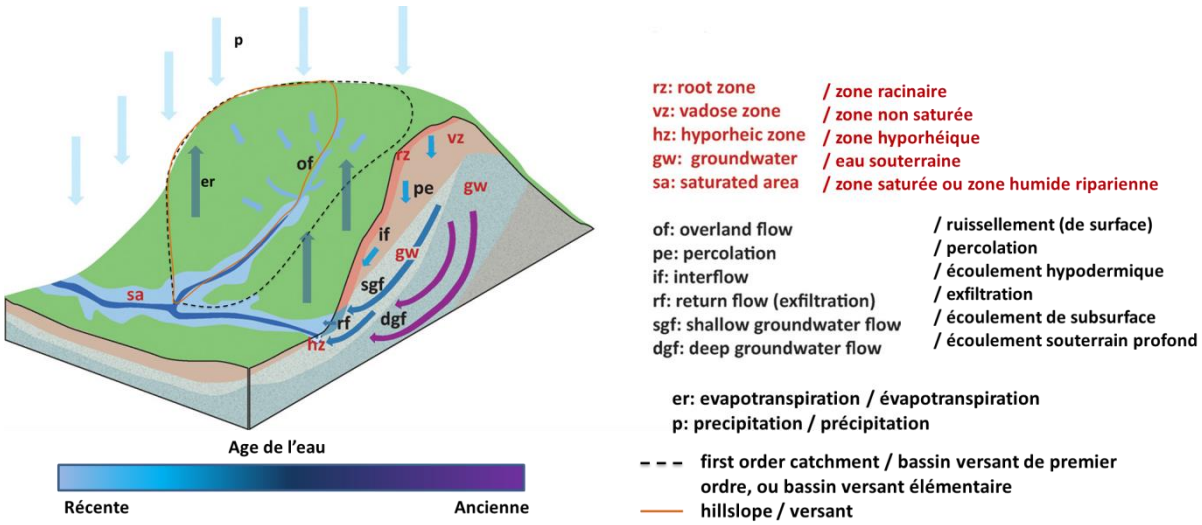


Figure 4. Schéma des différents compartiments d'un bassin versant et flux hydriques (Durand et al., 2011)

Des écoulements de surface (ruissellement) se produisent quand la capacité d'infiltration est inférieure à l'intensité des précipitations ou bien quand le sol est saturé en eau. Les eaux souterraines constituent la majorité du débit de base des ruisseaux et des rivières tandis que les écoulements de surface, hypodermiques et de subsurface contribuent aux débits de crue. Les temps de résidence de l'eau dans les différents compartiments du versant varient de l'ordre de l'heure ou moins pour les écoulements de surface à plus d'une dizaine d'années pour les écoulements souterrains profonds.

Les flux de carbone et de nutriments délivrés à l'exutoire d'un bassin versant de premier ordre sont donc issus de plusieurs compartiments du versant, dans lesquels ils peuvent être transformés ou transportés de manière conservative. Les eaux des zones humides ripariennes, de la zone hyporhéique et celles présentes dans l'aquifère profond sont pauvres en oxygène. Le faible potentiel redox dans ces zones favorise des réactions biochimiques

différentes de celles qui ont lieu dans les compartiments oxygénés du versant. Les concentrations moyennes en carbone et en nutriments dans les différents compartiments du versant sont différentes.

2.2. Le réseau hydrographique

Strahler (1957) a introduit une classification hiérarchique des cours d'eau et de leurs sous bassins versants associés (Figure 5).

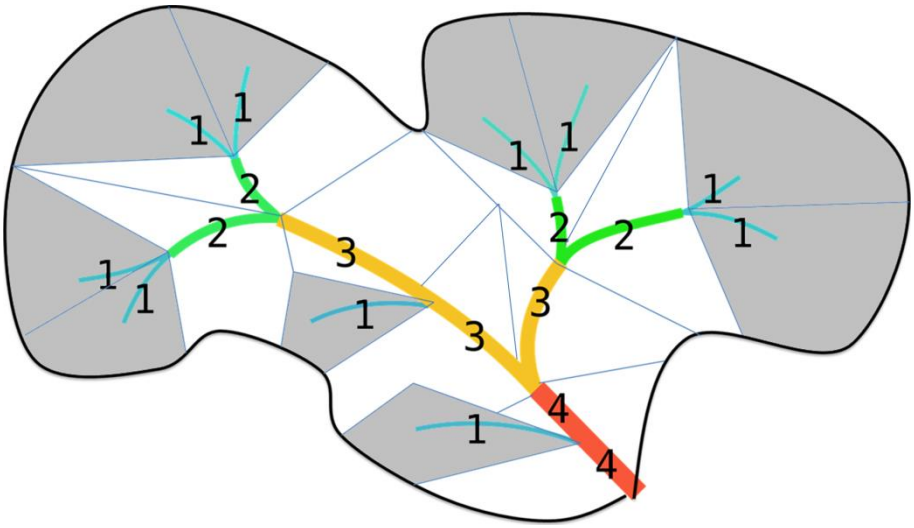


Figure 5. Classification des réseaux hydrographiques d'après Strahler (Wikimédia Commons)

Un ruisseau pérenne qui n'a aucun affluent est d'ordre 1. Les cours d'eau éphémères peuvent être qualifiés d'ordre 0 par extension. Lorsque deux ruisseaux d'ordre 1 confluent, le ruisseau résultant est un ruisseau d'ordre 2. De manière générale, lorsque deux cours d'eau d'ordre égal à **n** confluent, alors le cours d'eau qui en résulte est d'ordre **n+1**. En revanche, un cours d'eau recevant un affluent d'ordre inférieur conserve son ordre.

Le bassin versant d'un cours d'eau est composé de la somme de ses sous bassins versants d'ordre 1 (grisés sur la Figure 5) mais aussi des versants directs des cours d'eau d'ordre 2 et plus (en blanc sur la Figure 5). Un bassin versant de premier ordre, ou un versant dont l'exutoire direct est un cours d'eau est aussi appelé bassin versant élémentaire. Les bassins versants d'ordre 1 et 2 ont généralement une superficie inférieure à 10 km^2 en contexte océanique et avec un socle géologique peu profond, et sont qualifiés de « têtes de bassin versants ». A partir de l'ordre 4, le cours d'eau est généralement qualifié de rivière. Les cours d'eau d'ordre 3 et leurs bassins versants sont fréquemment considérés comme étant des ruisseaux drainant des têtes de bassins versant mais cela n'est pas systématique. Les ruisseaux d'ordre 1 et 2 représentent environ 75% de la longueur totale des cours d'eau dans le monde (Downing, 2012). Cependant, leurs longueurs moyennes sont bien inférieures aux cours d'eau d'ordres supérieurs (Downing, 2012), ce qui implique qu'une molécule d'eau à l'exutoire d'un bassin versant de 5ème ordre (par exemple, cas de du site d'étude) a voyagé en

moyenne une distance supérieure dans le réseau hydrographique d'ordre 4 et 5 que dans le réseau d'ordre 1 et 2.

3. Cycles biogéochimiques du carbone, de l'azote et du phosphore dans les versants et le réseau hydrographique

Le carbone, l'azote et le phosphore présents dans les cours d'eau proviennent essentiellement des versants, que ce soit via la nappe (écoulements souterrains) ou des écoulements superficiels ou subsuperficiels. Une partie de ces éléments est transformée, stockée temporairement ou durablement, éliminée ou assimilée, ou provient d'échanges (dissolution, fixation) avec les sédiments et l'atmosphère dans le réseau hydrographique (Leibowitz et al., 2018). Ces modulations des flux se déroulant dans la colonne d'eau et dans la zone hyporhéique sont réunies sous le qualificatif d'effets rivières ou *in & near stream*.

Dans la suite de ce manuscrit, **le transport des nutriments des versants vers les cours d'eau est qualifié de transfert et le transport des nutriments à l'aval via les cours d'eau est qualifié d'export**. Comprendre les exports de nutriments à l'exutoire d'un bassin versant implique donc de comprendre à la fois les processus régissant les transferts du versant au cours d'eau mais aussi les modulations de ces derniers dans le réseau hydrographique.

3.1. Le carbone dans les hydrosystèmes

Le carbone n'est parfois pas considéré comme un nutriment dans les écosystèmes aquatiques car il est disponible via les échanges avec l'atmosphère et que dans 95% cours d'eau mondiaux, la pression partielle de CO_2 est supérieure à celle de l'atmosphère (Raymond et al., 2013). Les organismes autotrophes fluctuant dans la colonne d'eau (phytoplancton) assimilent le carbone sous forme de dioxyde de carbone (CO_2) dissout dans l'eau, les plantes émergées peuvent directement assimiler le CO_2 de l'atmosphère. Les organismes hétérotrophes ont besoin, par définition, de carbone sous une forme organique pour être assimilé. Pour ces derniers, le carbone organique dissout peut être considéré comme un nutriment.

3.1.1. Formes

Les flux de carbone dans les versants et les masses d'eau sont généralement séparés en quatre formes : le carbone organique dissout (abrévié DOC dans la suite de ce document, dans lequel les sigles de la langue anglaise sont utilisés dans un souci de cohérence avec les figures et les chapitres rédigés en anglais), le carbone inorganique dissout (DIC), le carbone organique particulaire (POC) et le carbone inorganique particulaire (PIC). Les parties particulaires et dissoutes sont séparées par filtration. La limite de taille entre les formes particulaires et dissoutes varie de 0.22 µm à 0.70 µm selon les auteurs (Humbert, 2015), le seuil de coupure standardisé depuis la fin des années 1990 étant de 0.45 µm (McDonald et al., 2004). La fraction inorganique dissoute (DIC) rassemble l'ensemble des ions et molécules

suivantes : carbonate (CO_3^{2-}), bicarbonate (HCO_3^-), CO_2 gazeux dissout et acide carbonique (H_2CO_3). Ces différentes formes coexistent dans un équilibre dynamique et leurs abondances relatives dépendent du pH de l'eau. Le DOC est un mélange de composés organiques provenant de détritus ou de producteurs primaires, il est constitué de divers composés appartenant à une grande variété de groupes fonctionnels chimiques comme les groupes amides, carboxyle, hydroxyle et cétone. La majeure partie du DOC des rivières (60-90%) est constituée de substances humiques (Sachse et al., 2005) c'est-à-dire de substances constituées de matières végétales ou animales dont les parties facilement bioconsommables ont été retirées (Reitsema et al., 2018). Le carbone faisant partie du zooplancton, du phytoplancton, des bactéries et des détritus végétaux allochtones transportés par le cours d'eau constitue la fraction particulaire du carbone organique (POC). La fraction particulaire du carbone inorganique (PIC) quant à elle est essentiellement constituée de carbonate de calcium ($CaCO_3$).

3.1.2. Principaux processus régissant les transferts des versants au réseau hydrographique

Le DIC transféré des versants aux cours d'eau a deux origines principales : les roches carbonatées si elles sont présentes dans le sous-sol du bassin versant d'une part et la respiration autotrophe et la minéralisation de la matière organique du sol d'autre part (Campeau et al., 2017; Campeau et al., 2018). Le DOC est lui principalement produit et transféré depuis les zones humides ripariennes (Morel et al., 2009; Wen et al., 2020), essentiellement via des écoulements subsuperficiels pendant des événements de crue. La connectivité hydraulique des versants au cours d'eau est un facteur essentiel dans les transferts de DOC (Figure 6).

Les sols des zones humides ripariennes apparaissent bien comme sources « critiques » de DOC. La longueur de la saison sèche précédant la reprise des écoulements (Humbert et al., 2015) et les conditions climatiques pendant les 60 jours précédents (Werner et al., 2019) influencent positivement les transferts de DOC. Les sols plus riches en matière organique ont tendance à transférer plus de DOC, le cas extrême étant celui des tourbières. Les eaux issues de ces dernières présentent des concentrations de DOC un ordre de grandeur plus élevé que la moyenne. Des transferts accidentels de DOC ont aussi lieu quand des événements pluvieux suivent la fertilisation organique des cultures. Cela représente une source secondaire, mais non négligeable de DOC dans les bassins versants agricoles (Humbert et al., 2019).

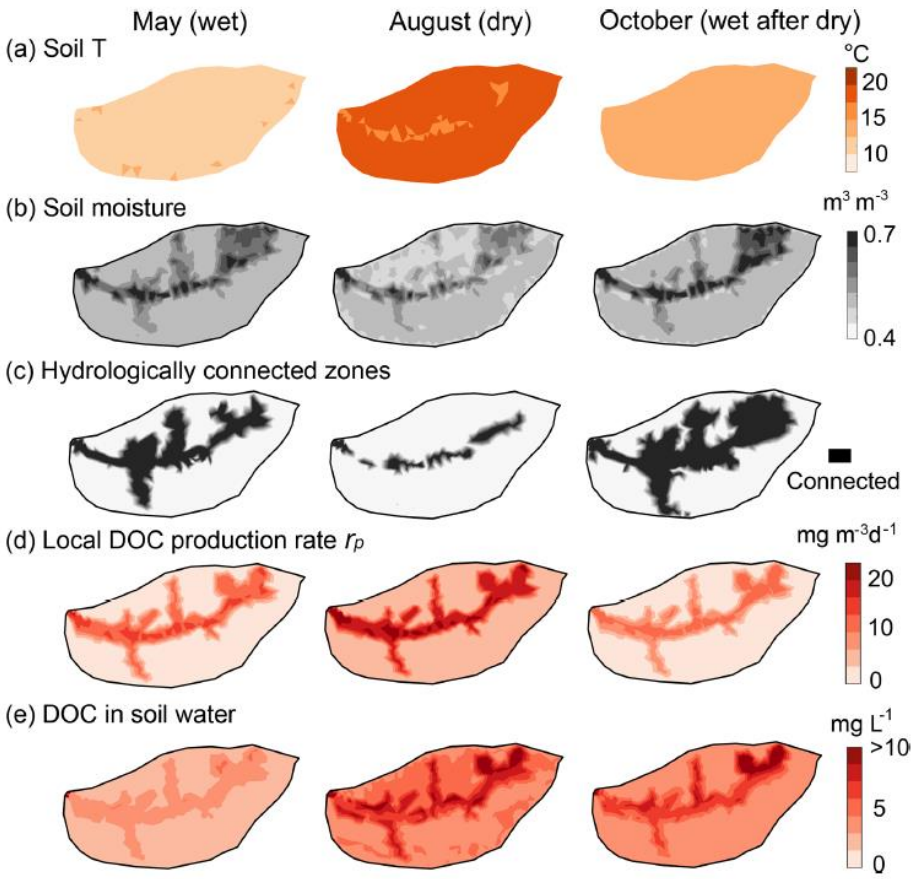


Figure 6. Spatialisation des facteurs influençant la production et les transferts de DOC à l'échelle du bassin versant élémentaire pour trois saisons distinctes (hautes eaux, assec et reprise des écoulements).Données issues d'une modélisation distribuée à base physique (Wen et al., 2020).

3.1.3. Transformations dans le réseau hydrographique

De multiples processus transforment et modulent les exports de carbone dans le réseau hydrographique (Figure 7). Le DIC est à la fois diffusé depuis l'atmosphère mais peut aussi s'y évader, il est consommé lors de la photosynthèse et produit lors de la respiration autotrophe. Il peut sous certaines conditions de pH et de concentration précipiter et former du PIC mais ces conditions ne se rencontrent pas en Bretagne. Une source importante de DIC, non représentée sur le schéma, est la minéralisation/photodégradation du DOC (Campeau et al., 2017). Les processus anaérobies dans les sédiments, dont la dénitrification par des bactéries hétérotrophes, constituent une autre source de DIC et un puits de DOC au sein du réseau hydrographique. La photosynthèse et la respiration produisent du DOC (exsudats) et du POC (organismes d'une taille supérieure à 0.45 µm). Le DOC peut floculer (transformation en POC) et ce dernier peut être stocké dans les sédiments. Le POC des sédiments peut être remobilisé (passage du POC du sédiment à la colonne d'eau) et être une source secondaire de DOC dans les cours d'eau via le processus de désorption.

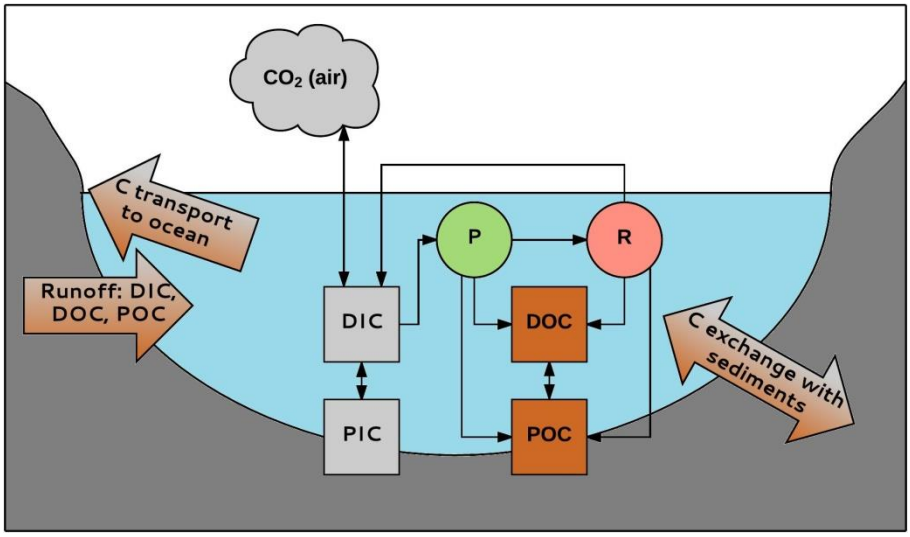


Figure 7. Différentes formes du carbone dans les écosystèmes aquatiques et leurs interactions. P= Photosynthèse, R = Respiration. (Reitsema et al., 2018)

3.2. L'azote dans les hydrosystèmes

3.2.1. Formes

L'azote, comme le carbone, est présent sous différentes formes dans les hydrosystèmes. Quatre fractions analogues à celles déterminées pour le carbone peuvent être séparées : l'azote organique particulaire (PON), dissout (DON) et l'azote inorganique particulaire (PIN) et dissout (DIN). La fraction particulaire inorganique (PIN) correspond aux dépositions sèches atmosphériques, c'est-à-dire l'azote transporté par des aérosols. Cette fraction est peu importante pour les milieux eutrophisés mais c'est une source importante dans les milieux « naturels » et l'océan (Matsumoto et al., 2009). Cette fraction n'est pas mesurée en tant que telle dans les milieux aquatiques. La fraction organique particulaire (PON) correspond à l'azote contenu dans les tissus des animaux et des végétaux, bactéries et leurs détritus d'une taille généralement supérieure à 0.70 µm, même si d'autres seuils de coupures (0.20 ou 0.45 µm) sont parfois utilisés (Voss et al., 2011). L'azote inorganique dissout (DON) a pour origine les exsudations des végétaux aquatiques et terrestres, des bactéries, la lyse des virus entre autres (Berman and Bronk, 2003). Les effluents domestiques et certains effluents industriels sont d'importantes sources de DON. Le DON est parfois lui-même séparé en deux sous fractions opérationnelle se basant sur le poids moléculaire (< ou > à 1kDa) séparant ainsi les composés organiques « simples » tels que l'urée ou la méthylamine des composés complexes comme les enzymes, les protéines, les morceaux d'ADN et les substances humiques. L'azote inorganique dissout (DIN) prends plusieurs formes, chacune correspondant à un niveau d'oxydation : ammonium (NH_4^+, forme réduite), nitrite (NO_2^-, forme intermédiaire), nitrate (NO_3^-, forme oxydée).

3.2.2. Prépondérance du nitrate dans les milieux eutrophisés

Dans les milieux aquatiques fortement eutrophisés, la fraction dissoute inorganique est la principale, et parmi celle-ci le nitrate est la forme dominante (Figure 7).

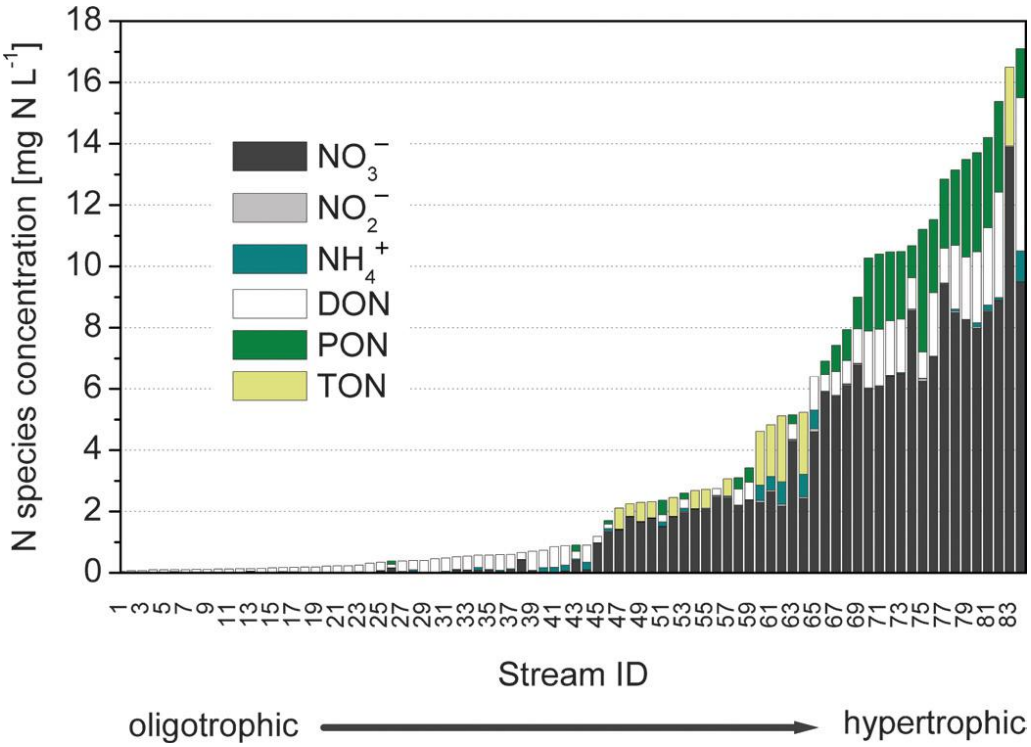


Figure 8. Concentrations en différentes formes de N dans 57 rivières européennes selon un gradient d'azote total (Durand et al., 2011).

A mesure que la concentration moyenne d'azote total augmente dans le milieu aquatique, la proportion de DIN augmente, particulièrement sous la forme de nitrate. Dans les cours d'eau pour lesquels la concentration moyenne de nitrate est inférieure à 1mgN.L^{-1}, la fraction dissoute organique domine. Quelle que soit la concentration en azote totale et l'écosystème aquatique considéré, la fraction organique est rarement négligeable (Berman and Bronk, 2003). Parmi les différentes formes de DIN, le nitrate est dominant dans les eaux eutrophisées et le nitrite est minoritaire. Les concentrations d'ammonium sont en général intermédiaires et très variables en fonction notamment de la présence de source ponctuelle.

3.2.3. Processus influençant les flux et les formes d'azote dans les cours d'eau et les versants

En plus de ses formes dissoutes sous la forme d'ions, l'azote a aussi des formes gazeuses. La forme la plus courante est le diazote (N_2), qui représente 79% de l'atmosphère. Ses autres formes gazeuses (dans des conditions normales de température et de pression) sont le monoxyde d'azote (NO), le protoxyde d'azote (N_2O) et l'ammoniac (NH_3). L'azote apporté sur les surfaces agricoles l'est généralement sous forme de NO_3^- ou NH_4^+ (azote minéral) ou bien sous forme organique (effluents d'élevage, produits résiduaires organiques). La forme organique est la plus stable dans la matrice du sol, suivi de l'ammonium. Ces formes sont moins solubles dans l'eau que le nitrate.

A l'échelle européenne, environ la moitié des intrants en azote ne sont pas utilisés lors de la croissance des cultures (Lassaletta et al., 2014). L'azote non assimilé par les cultures peut

être lixivié c'est-à-dire transporté verticalement vers la nappe sous forme de nitrate, immobilisé dans la matière organique du sol, dénitrifié ou volatilisé dans l'atmosphère sous forme de NH_3. L'ammonification (minéralisation/fermentation) de la matière organique et la nitrification de l'ammonium (Figure 9) contribue à l'augmentation des concentrations en nitrate dans les nappes.

La période critique de la lixiviation du nitrate a lieu après les récoltes, lorsque le sol est nu. Les températures fraiches et les précipitations favorisent la lixiviation du nitrate. Pour limiter ce phénomène, des cultures intermédiaires dites « pièges à nitrate » sont mise en place pendant l'automne dans les bassins versants impactés par de concentration élevées en nitrate.

Le processus de dénitrification hétérotrophe (Figure 9) permet d'éliminer une partie du nitrate avant qu'il ne rejoigne la nappe et les cours d'eau. Celui-ci est transformé en nitrite, puis en monoxyde d'azote, en protoxyde d'azote et enfin en diazote. Ce processus est parfois incomplet et s'accompagne dans ce cas d'émissions de protoxyde d'azote, un gaz à effet de serre, vers l'atmosphère. Le processus est dit hétérotrophe car il a lieu via des bactéries elles-mêmes hétérotrophes, c'est-à-dire dont la croissance dépend de carbone organique dissout. Ce processus se déroule dans des milieux pauvres (anaérobies) ou sans oxygène (anoxiques). Il a donc lieu principalement dans les compartiments du versant (Figure 3) et du réseau hydrographique suivants : les zones humides riparienne et les zones hyporhéiques.

La dénitrification hétérotrophe a lieu secondairement dans les sols mal drainés et organiques du versant ainsi que dans la zone altérée en cas de disponibilité du carbone organique et de conditions anaérobies. Les sols bien drainés et avec une faible teneur en matière organique sont donc les plus sensibles à la lixiviation des nitrate. D'autres processus contribuent à retirer de l'azote disponible dans les milieux aquatiques comme l'assimilation de l'ammonium et du nitrate dans la colonne d'eau et dans les sédiments par le phytoplancton et les macrophytes, ou le processus d'oxydation anaérobie de l'ammonium (annamox). Dans les processus de dénitrification hétérotrophe du NO_3^-, de nitrification de l'ammonium et d'annamox, le nitrite est un intermédiaire temporaire. C'est pour cette raison qu'il n'est trouvé qu'en concentrations généralement très faibles dans les cours d'eau (Figure 7). Une dénitrification dite « autotrophe » existe aussi (non représentée sur la Figure 9) : il s'agit de l'oxydation de la pyrite (FeS_2) par le nitrate. Celle-ci se déroule dans la zone fissurée/fracturée en cas de présence de pyrite. Cette dénitrification autotrophe peut réduire très fortement la concentration en nitrate des eaux profondes. Ces eaux cependant contribuent de manière marginale aux écoulements des rivières de la zone d'étude (Molénat et al., 2002).

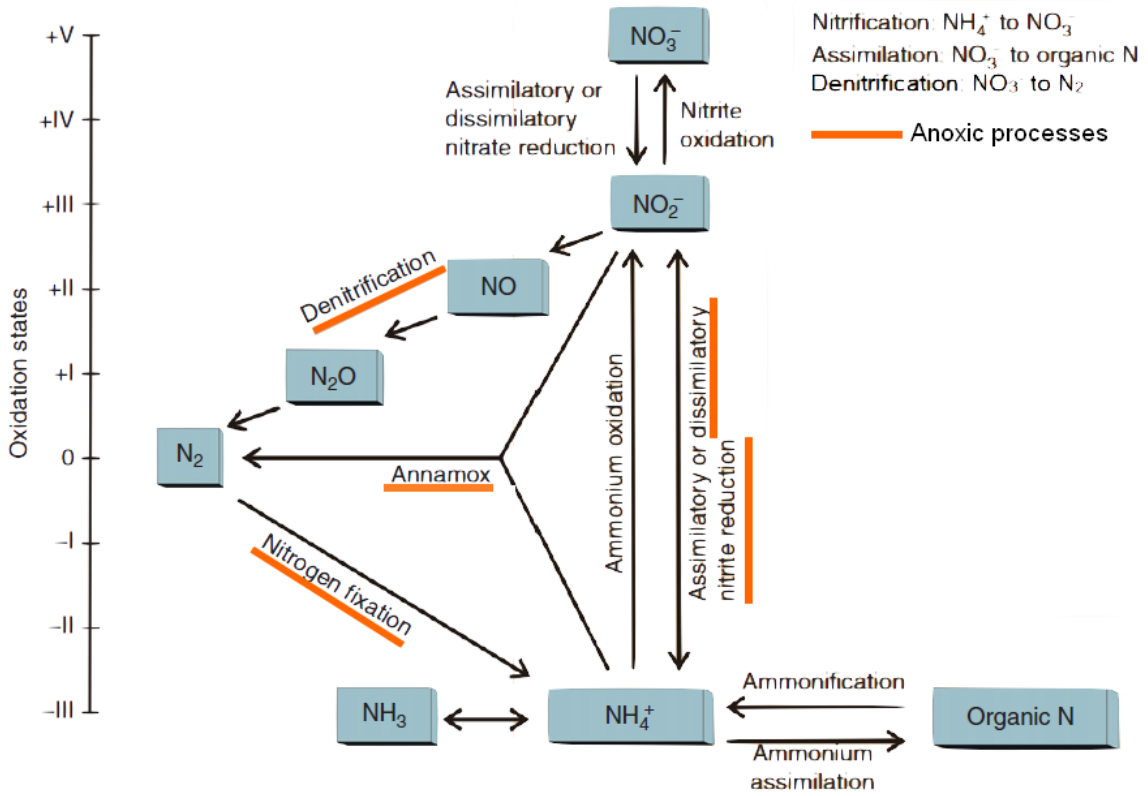


Figure 9. Principales transformations de l'azote inorganique. (Voss et al., 2011)

D'autres processus au contraire augmentent la quantité d'azote inorganique dissout dans l'eau des versants et du réseau hydrographique comme la fixation de l'azote atmosphérique par certaines bactéries ou la reminéralisation/fermentation de la matière organique. L'assimilation par les macrophytes du NO_3^- par exemple, n'est qu'un puits transitoire, car le DIN assimilé pendant la période de croissance est restitué pendant la sénescence.

3.2.4. Transferts des versants au réseau hydrographique

Les eaux souterraines de l'horizon altéré (*weathered shales*) sont les principales sources du nitrate transféré au réseau hydrographique dans la région du site d'étude (Molénat et al., 2002). Ces eaux sont les plus concentrées en nitrate et sont celles qui participent le plus aux écoulements des cours d'eau (Figure 10). En effet les eaux souterraines profondes (*fractured and fissured shales)* sont pauvres en nitrate grâce à la dénitrification autotrophe (ou le fait que le nitrate n'ait pas encore percolé jusqu'à cette profondeur), et celles de la zone humide (*soils*) sont aussi pauvres en nitrate du fait de la dénitrification hétérotrophe qui y a lieu.

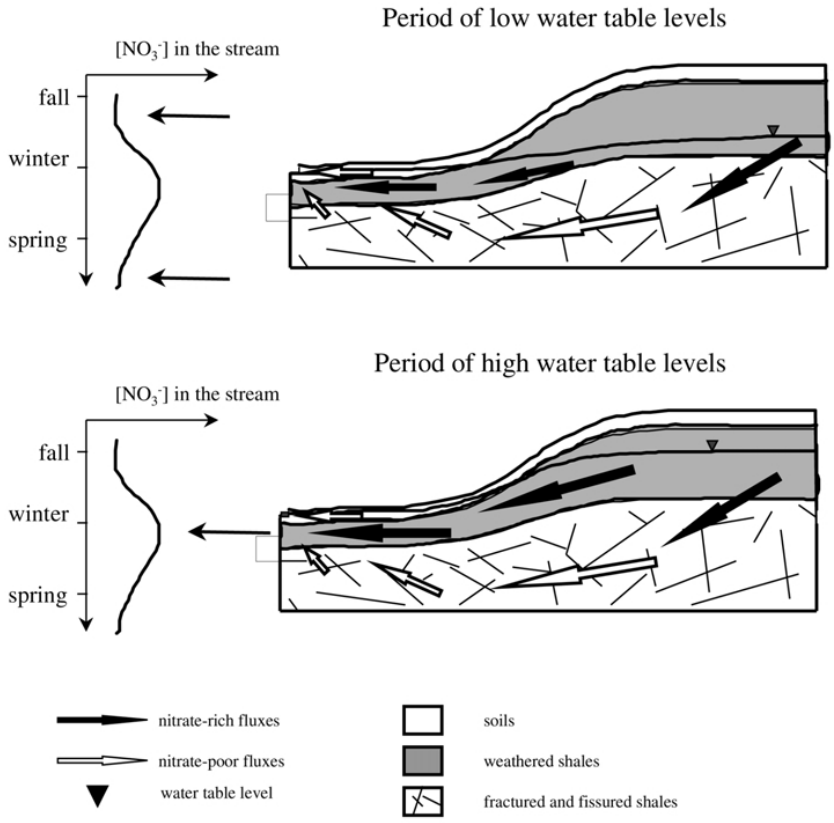


Figure 10. Schéma conceptuel des transferts de nitrate du versant vers le cours d'eau à hautes eaux et à basses eaux dans la région du site d'étude (Molénat et al., 2002).

Le mélange des eaux des différents compartiments des versants détermine la concentration moyenne en nitrate de l'eau transférée au cours d'eau (Figure 10). Quand la nappe est basse -période correspondant à la fin du printemps et au début de l'automne dans la région du site d'étude- une plus faible proportion de l'eau provenant de l'horizon altéré, c'est-à-dire la nappe peu profonde, participe aux écoulements des cours d'eau. Les concentrations de nitrate sont donc plus faibles dans le cours d'eau qu'à hautes eaux, période pendant laquelle la nappe peu profonde contribue majoritairement aux écoulements. Dans la région du site d'étude, cette nappe peu profonde domine les exports d'eau des versants aux cours d'eau. Le modèle conceptuel présenté dans la Figure 10 peut être transposé à des versants agricoles d'autres régions avec des géologies/climats différents en adaptant les contributions hydriques et les concentrations en nitrate des différents compartiments. De manière générale, la variabilité temporelle des concentrations en carbone et nutriments dans les têtes de bassins versant peut être expliquée en grande partie par les variations des contributions des compartiments du versant, ces derniers ayant différentes concentrations moyennes en C-N-P (Zhi et al., 2019; Botter et al., 2020).

3.3. Le phosphore dans les hydrosystèmes

3.3.1. Formes

A la différence des deux cycles précédents, le cycle du phosphore ne comporte pas de phase gazeuse significative. Le phosphore apporté dans un versant est donc soit stocké (dans la

biomasse ou dans le sol), soit transféré hors du versant via la biomasse ou les flux hydriques. Tout comme le carbone et l'azote, les flux de phosphore peuvent être séparés en fractions organique/inorganique et en fractions particulaire/dissoute. En pratique, les fractions du phosphore mesurées dans les hydrosystèmes sont souvent différentes. Une filtration (0.45 µm) sépare la fraction particulaire de la fraction dissoute et une digestion/oxydation sépare la fraction « réactive » (selon la réaction décrite par Murphy and Riley (1962)) de la partie réfractaire, soit le P lié à des complexes organiques, minéraux ou argileux ou bien inclus dans les organismes de la colonne d'eau. Les fractions communément mesurées sont donc le phosphore soluble réactif – concentration mesurée après filtration, sans digestion– (SRP), le phosphore total réactif (TRP) –sans filtration, sans digestion–, le phosphore total soluble (TDP) –après filtration et digestion–, et le phosphore total (TP) –sans filtration, après digestion–. Le phosphore total particulaire (PP) est obtenu par différence entre le TP et le TDP (Haygarth and Sharpley, 2000). Le SRP est souvent assimilé à l'orthophosphate (PO_4^{3-}) qui est la forme ionique du P en solution (là où pour le N plusieurs formes coexistent), mais cela est analytiquement imprécis (Haygarth and Sharpley, 2000). Le TDP correspond non seulement à la fraction organique dissoute, mais mais englobe aussi le P contenu dans des colloïdes. Le SRP, parce que directement biodisponible, est la forme la plus scrutée dans les cours d'eau. Le TDP, que ce soit sa composante organique ou colloïdale, est moins étudié. Il est cependant au moins partiellement biodisponible (Van Moorleghem et al., 2013). La distinction des formes de P biodisponible ou non est sujette à de nombreuses études et n'est pas encore bien comprise. Pour cette raison les tests agronomiques du P, qui visent à déterminer les besoins en fertilisation phosphatée des cultures, varient d'un pays à l'autre (Jordan-Meille et al., 2012).

3.3.2. Continuum de transfert du versant au cours d'eau.

A l'opposé de l'azote, le phosphore est très peu mobile dans la matrice du sol, et par conséquent est en concentrations très faibles (souvent en dessous de la limite de détection) dans les eaux souterraines. Le phosphore soluble réactif s'adsorbe très rapidement sur la phase solide du sol. Dans un sol fertilisé ou pâturé et non labouré régulièrement, il se concentre dans les premiers 5 à 10 cm du sol (Page et al., 2005). L'orthophosphate a tendance à se lier à des cations tels que l'ion calcium (Ca^{2+}), l'ion aluminium (Al^{3+}) ou l'ion ferreux (Fe^{2+}). Le P lié à l'ion ferreux est insoluble donc précipite quand il se retrouve dans la colonne d'eau. Dans le sol, le fer a tendance à se fixer sur les particules d'argiles ou forme des concrétions.

Pour expliquer le transfert du phosphore des sources (les surfaces agricoles fertilisées ou pâturées) vers les cours d'eau le continuum sources-mobilisation-transport-impacts (Figure 11) est un modèle conceptuel fréquemment utilisé (Haygarth et al., 2005).

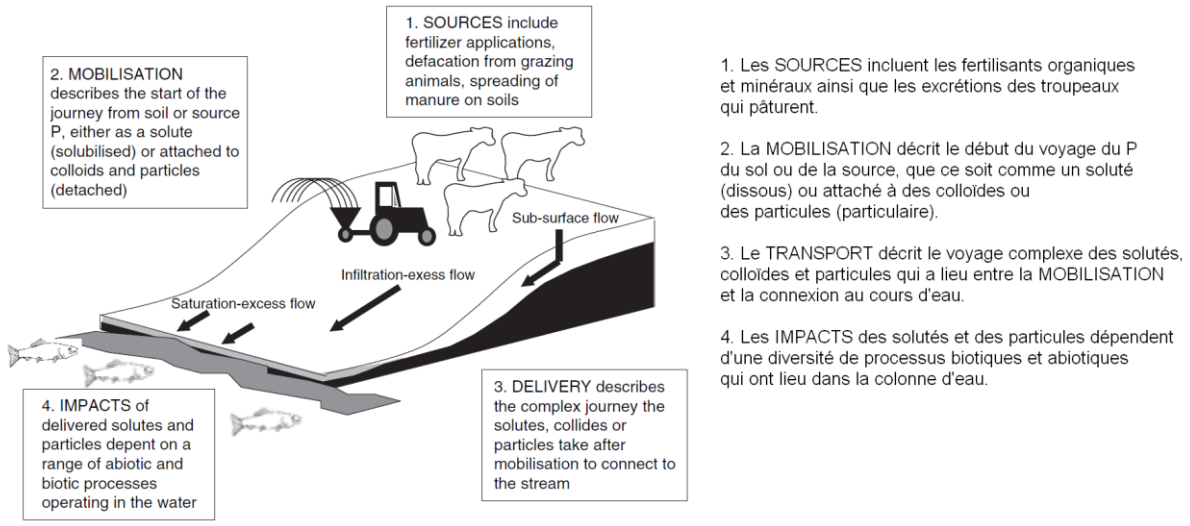


Figure 11. Les composantes du continuum de transfert du phosphore des surfaces agricoles vers les cours d'eau (Withers and Haygarth, 2007)

Le phosphore ne peut être transféré jusqu'au cours d'eau que si des sources sont mobilisées, et si ces particules de phosphore mobilisées peuvent ensuite être transportées jusqu'au cours d'eau. La mobilisation des sources n'implique pas forcément un transport jusqu'au cours d'eau car des particules de sol peuvent être transportées à l'intérieur du versant sans atteindre le cours d'eau. Les principaux vecteurs de la mobilisation de ces sources et du transport du P jusqu'aux cours d'eau sont les écoulements superficiels (par dépassement de la capacité d'infiltration ou bien par saturation de la matrice sol) et les écoulements de subsurface (Figure 4). Les zones génératrices de ruissellement et dont le sol est riche en P sont considérées comme des sources critiques de P au sein des versants (voir section 5.3). La connectivité des sources de P au cours d'eau varie selon les événements hydrologiques. La connectivité du versant au cours d'eau est un facteur prépondérant des transferts de P. Dans un bassin versant agricole de recherche proche du site d'étude, le PP des cours d'eau pendant les crues provient essentiellement de la remobilisation des sédiments (Dupas et al., 2015b). Quelques événements d'érosion par an ont lieu tout au plus. Ces épisodes constituent un transfert de phosphore (surtout particulaire), tel qu'illustré dans la Figure 11, du versant vers le cours d'eau.

Du fait que la fraction particulaire domine (47% - 80%) généralement les exports de phosphore (Dupas et al., 2015a) et que la nappe est pauvre en phosphore, les transferts de phosphore dissout et de subsurface ont historiquement été moins considérés. Les flux de subsurface contribuent néanmoins fortement au transfert de P dissout. La zone humide riparienne exerce un fort contrôle sur les transferts de P dissout au cours d'eau pour plusieurs raisons : 1) Située en bas de versant, les particules transportées depuis le haut du versant s'y déposent. 2) elle est, hors période (très) sèche, connectée au cours d'eau 3) les conditions anoxiques favorisent le relargage de SRP attaché aux ions ferreux 4) les cycles séchage/réhumectation liés aux

fluctuations de la nappe superficielle favorisent les transferts de de SRP et TDP au cours d'eau (Dupas et al., 2015b; Dupas et al., 2015c; Gu et al., 2017; Gu et al., 2018; Gu et al., 2020).

3.3.3. Processus influençant les flux et les formes de phosphore dans les cours d'eau

Malgré son apparente simplicité par rapport aux cycles du carbone et de l'azote (pas de phase gazeuse, une seule forme dissoute) les exports de phosphore à l'échelle du versant sont encore imparfaitement compris et difficilement modélisables, le changement d'échelle de la parcelle à la tête de bassin versant étant particulièrement complexe (Haygarth et al., 2012).

Le phosphore en solution dans la colonne d'eau est en équilibre dynamique avec le phosphore du sédiment. Le sédiment est un puits de phosphore réactif quand les concentrations de SRP sont plus élevées dans la colonne d'eau que dans le sédiment et une source de SRP dans le cas contraire. Cet équilibre dynamique complique l'analyse du signal temporel de phosphore dissout réactif à l'exutoire d'une tête de bassin versant. Le PP est souvent la forme dominante des exports de phosphore, qui ont lieu principalement pendant les crues (Cassidy and Jordan, 2011), cependant la fraction dissoute peut dominer les exports pendant certaines crues. Comme le SRP est facilement assimilé par la biomasse du cours d'eau ou bien adsorbé sur des particules, sa proportion dans le phosphore total (TP) tend à diminuer entre les têtes de bassin versant et les bassins versants de plus grande taille (Dupas et al., 2015a).

3.4. Interactions et contrôles communs des cycles C-N-P

L'un des intérêts de l'étude conjointe des cycles C-N-P dans les bassins versants est le contrôle qu'ils exercent de concert sur la production primaire (quantitatif et biodiversité) et le rétrocontrôle que la production primaire exerce sur les formes solubles de ces trois éléments. Des interactions plus spécifiques existent entre paires d'éléments, par exemple la dénitrification hétérotrophe consomme du carbone organique et du nitrate (Plont et al., 2020). Le recours massif à la fertilisation en N et P a aussi une influence sur le cycle du carbone inorganique, via l'augmentation du taux de minéralisation de la matière organique (Rosemond et al., 2015) et l'acidification des sols (Raymond and Hamilton, 2018).

La disponibilité en oxygène (condition redox) est un contrôle commun aux trois éléments et détermine en grande partie les processus de transformation des différentes formes du C-N-P que ce soit dans le réseau hydrographique ou dans les compartiments du versant. La zone humide riparienne est un lieu important (« hot spot ») du point de vue des transformations et transferts pour les trois éléments. La variabilité temporelle des transferts de C-N-P est essentiellement liée à l'hydrologie : celle-ci détermine la connectivité et les contributions relatives des différents compartiments du versant au cours d'eau (Zhi et al., 2019; Botter et al., 2020).

4. Variabilité spatio-temporelle des exports de carbone et de nutriments

4.1. Fluctuations des exports à plusieurs échelles temporelles

Les exports de carbone et de nutriments par les rivières varient selon quatre échelles temporelles : i) l'échelle de la crue (e.g. Lloyd et al., 2016) -infra-journalière dans les têtes de bassin versant, journalière ou pluri-journalière dans des bassins versants de méso-échelle ou plus grands-, ii) l'échelle journalière à laquelle s'observent des oscillations des concentrations, particulièrement de nitrate et de carbone, dues aux interactions biotiques (photosynthèse, respiration) qui se déroulent selon un cycle jour-nuit (e.g. Li et al., 2020) iii) l 'échelle annuelle à laquelle une variabilité saisonnière, liée aux fluctuations sur un rythme annuel du débit et de la température, est observée (e.g. Strohmenger et al., 2020) iv) l'échelle pluriannuelle, à laquelle deux types de variabilité s'observent : l'oscillation des exports selon un cycle pluriannuel climatique comme l'oscillation nord-atlantique ou El-Niño/La Niña (e.g. Mellander et al., 2018) ou bien des tendances long-terme liées à l'évolution du climat et des pratiques agricoles (e.g. Minaudo et al., 2015).

4.2. La variabilité spatiale des exports est élevée à l'échelle des têtes de bassin versant et souvent méconnue

La variabilité spatiale des exports de carbone et de nutriments augmente à mesure que la taille des bassins versants échantillonnés diminue (Figure 12). Cette variabilité est maximale dans les bassins versants de moins de 15 km^2 (Temnerud and Bishop, 2005), ce qui correspond, que ce soit en Suède ou en Bretagne, à des bassins versant de 1er ou 2ème ordre, parfois de 3ème ordre. Cette limite de taille correspond approximativement à la limite inférieure à des suivis opérationnels en Europe (Temnerud and Bishop, 2005; Guillemot et al., 2021) et est très inférieure à la superficie moyenne des masses d'eau DCE dont la majorité se situe dans un intervalle 50-500 km^2. Etant donné qu'environ 90% des écoulements ont lieu dans des ruisseaux de 1er ou 2ème (Downing, 2012), l'absence de suivi de ces cours d'eau conduit à une grande incertitude sur la variabilité spatiale de la qualité de l'eau dans la plupart des cours d'eaux mondiaux, que Bishop et al. (2008) désignent comme *Aqua Incognita*.

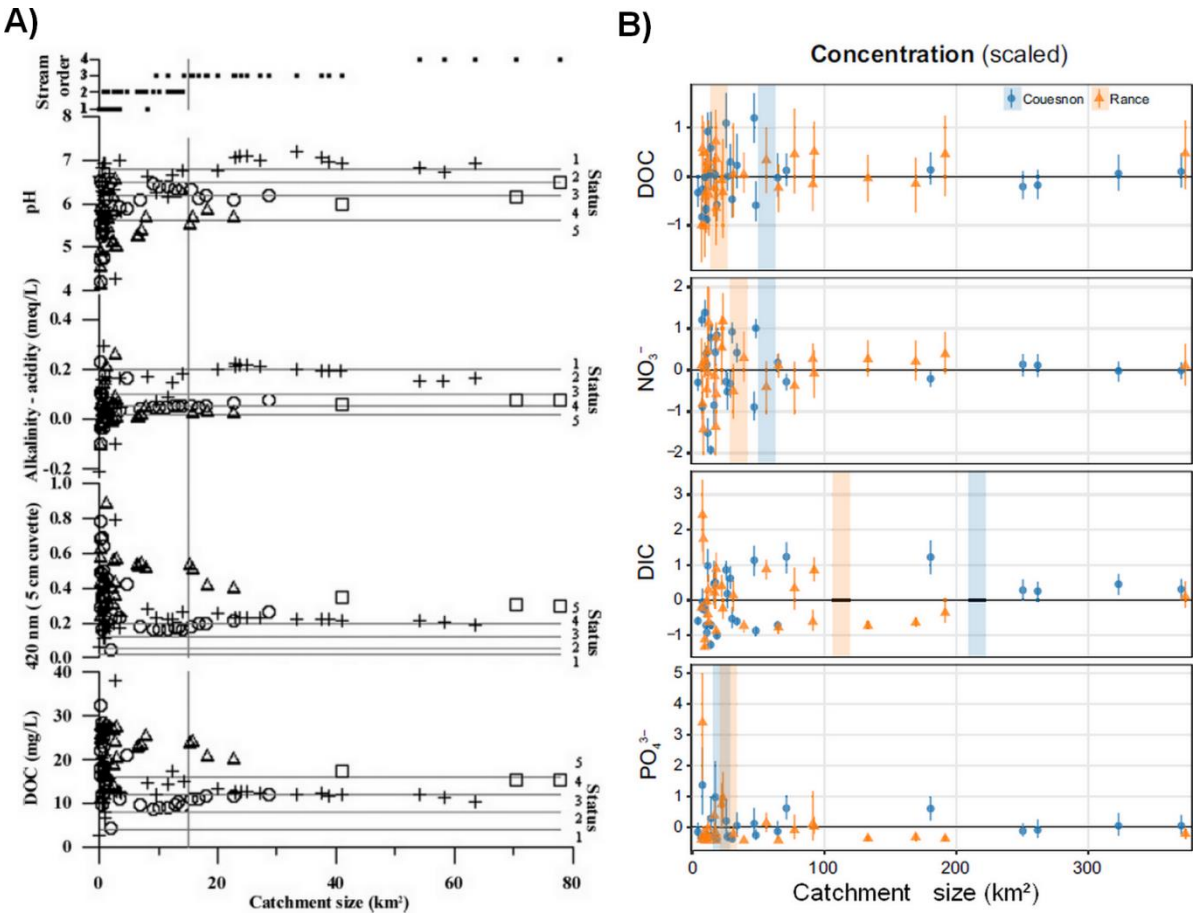


Figure 12. Variabilité des concentrations pour différents paramètres de qualité d'eau dont le carbone et des nutriments en fonction de l'aire du bassin versant A) Sous bassins versants (0.01 – 78 km²) d'une rivière suédoise en Juin 2000 (Temnerud and Bishop, 2005) B) Sous bassins versants de la Rance et du Couesnon (France), moyennes pondérées par le débit et normalisées pour 18 dates (Couesnon) ou 6 dates (Rance) (Abbott et al., 2018)

Le seuil à partir duquel les concentrations se stabilisent semble principalement dépendant du paramètre de qualité d'eau considéré (Figure 12B) et secondairement du bassin versant considéré. Les seuils de stabilisation varient entre 18 et 68 km ^{2}, sauf pour le DIC qui se stabilise entre 113 et 216 km^2. Une hypothèse pour expliquer ces motifs est l'homogénéisation des sources et des puits de ces solutés dans le paysage au-delà d'une certaine surface (Abbott et al., 2018). En changeant d'échelle, de la méso-échelle vers le « grand bassin versant », on observe de nouveau une forte variabilité des concentrations, qui se stabilise ensuite à une échelle plus large (Écrepont, 2019). Ces motifs fractals de la qualité de l'eau peuvent être mis en relations avec la dimension fractale des réseaux hydrographiques (Tarboton et al., 1998) et des paysages (Xu et al., 1993).

5. Influence du paysage sur les exports de nutriments

5.1. Définitions

Le mot « **paysage** » a de nombreuses définitions selon la discipline (géographie, aménagement, etc.) dans lequel il est employé. Une des définitions fréquemment utilisées en écologie du paysage est : « Un paysage est une portion de territoire hétérogène, composée d'ensembles d'écosystèmes en interaction **»** (Forman and Gordon, 1986). L'écologie du paysage traite de l'influence de la configuration spatiale sur les processus écologiques. Elle prend en compte les conséquences écologiques de la localisation des objets dans l'espace, de l'endroit où elles se trouvent par rapport à d'autres objets, et comment ces relations évoluent et influencent paysage lui-même à de multiples échelles de temps et l'espace (Wiens, 2002). Le cadre théorique de l'écologie du paysage est très adapté à l'étude des bassins versants et des rivières, qui sont des ensembles d'écosystèmes hiérarchisés spatialement.

L'unité élémentaire (considérée homogène) de base en écologie du paysage est le « **patch** » ou fragment. L'unité élémentaire dépend de la discipline et de l'échelle à laquelle le paysage est étudié. Un patch du paysage à une certaine échelle, par exemple une parcelle agricole dans un bassin versant, peut être considéré comme un paysage en soit à une échelle plus fine. La parcelle agricole peut se concevoir comme un paysage composé de patchs de sols hydromorphes et de sols bien drainés, eux-mêmes pouvant être considérés comme homogènes ou non selon l'échelle considérée. En effet, à une échelle plus fine, ces patchs de sols sont hétérogènes du point de vue de la macroporosité ou de la micro topographie. Le réseau hydrographique peut être vu comme un simple élément du paysage ou bien un paysage à part entière, lui-même composé de différents habitats/patchs (Allan, 2004). Cette dimension fractale du paysage est aussi retrouvée dans les réseaux hydrographiques (Figure 5).

Le concept de **puits** et de **sources** est issu de l'écologie du paysage, initialement introduit pour expliquer les dynamiques des populations en fonction des différents habitats, chaque type d'habitat étant représenté par un patch dans le paysage (Pulliam, 1988).et pouvant avoir une influence soit positive (source) ou négative (puits) sur la population. Le concept a été élargi à la pollution atmosphérique ou des patchs du paysage peuvent être des puits de dioxyde de carbone (les forêts en croissance par exemple) tandis que d'autres peuvent être des sources comme les lacs de barrages (Deemer et al., 2016). De manière générale, le concept de puits/sources peut être appliqué à tous les processus écologiques spatialement localisés (Chen et al., 2008). Par exemple ; dans un bassin versant agricole, les parcelles agricoles peuvent être considérées comme des sources de nutriments et les forêts comme des puits. Les compartiments du bassin versant dans lesquels se déroule la dénitrification (Section 3.2.3) sont considérés comme des « puits » d'azote au niveau du paysage.

La **connectivité** entre un patch du paysage et un autre (ou le cours d'eau) peut être définie comme un « transfert de matière, d'énergie ou d'organismes par l'eau au sein ou entre les éléments du cycle hydrologique » (Pringle, 2001). L'impact d'une source de nutriments de même importance sur les concentrations en nutriments dans le cours d'eau ou dans la nappe variera en fonction de la connectivité de celle-ci et les compartiments considérés. Si entre la « source » et le cours d'eau se trouve(nt) un/des puits de nutriments, la quantité de nutriments transférée au cours d'eau sera atténuée. S'il n'y pas de connectivité entre la source et le cours d'eau alors la source n'aura pas d'impact sur les flux en nutriments dans les cours d'eau. La connectivité des différents compartiments hydrologiques est variable dans le temps et explique une grande partie de la variabilité temporelle des concentrations de carbone et de nutriments dans les cours d'eau (Section 3.4).

Le paysage peut donc être conceptualisé comme un ensemble de patchs plus ou moins connectés et qui influencent les flux de carbone et de nutriments à l'exutoire d'un bassin versant. La **composition du paysage** se réfère à des métriques quantitatives simples pour décrire un paysage comme les pourcentages des diverses occupations du sol ou bien la densité du réseau hydrographique. L'interrelation des éléments du paysage comme leurs connectivités ou leurs positions les uns par rapport aux autres par exemple est décrite comme l'**organisation** ou la **configuration** (des éléments) **du paysage**. Dans la suite de ce travail, les termes de configuration ou d'organisation du paysage sont utilisés indifféremment.

5.2. La composition du paysage comme déterminant imparfait des exports

La composition du paysage est fortement liée aux flux de C, N et P exportés par les bassins versants. Cependant, la relation entre la composition du paysage et ces exports se perd (Figure 13) dans les petits bassins versants, ou « têtes de bassin versant », là où la variabilité des exports est la plus élevée (Section 4.2).

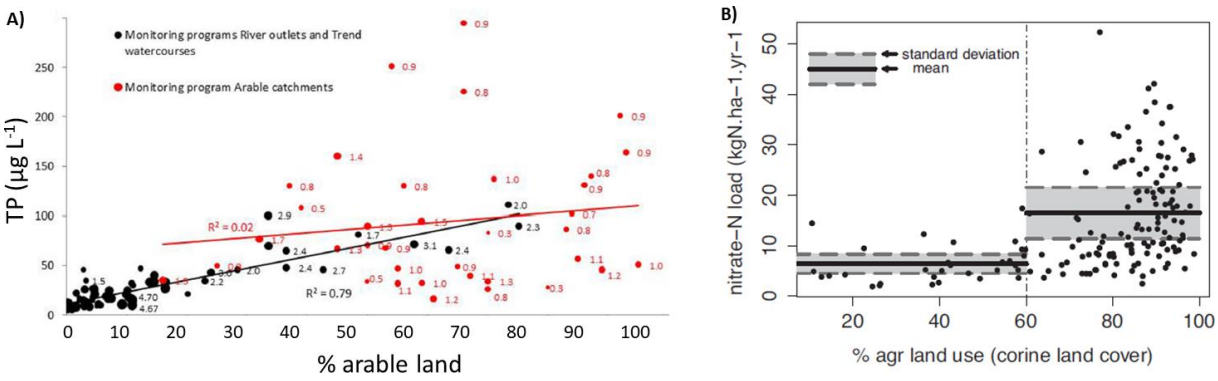


Figure 13. Perte de relation entre la composition du paysage et les flux de P (A) et N (B) dans les petits bassins versants agricoles. (A) Relation entre le % terres arables et les flux de TP dans des bassins versants agricoles suédois. En noir les « grands » bassin versants 8-50,110 km² et en rouge les têtes de bassins versants 1,8-5.4 km², log10 de l'aire à côté des points (Bol et al., 2018). (B) Relation entre le %terres agricoles et les flux de (N) dans des bassins versants (10-3100 km²) en France (Dupas et al., 2015a).

La raison pour laquelle cette relation entre la composition du paysage et les exports de nutriments se perd dans les petits bassins versants n'est pas complètement élucidée. L'hétérogénéité des différents facteurs de contrôle (Figure 14) des exports de C-N-P est potentiellement plus élevée dans les petits bassins versants. Cette hétérogénéité des facteurs de contrôle explique en partie la grande variabilité de la capacité des bassins versant à atténuer les flux de N et P exportés via les cours d'eau par rapport aux flux apportés via la fertilisation. Une étude sur 49 bassins versants de méso échelle de la région bretonne a montré une capacité d'atténuation des flux de N du sol des versants à l'exutoire variant quasiment entre 0 et 100% et variant entre 96% et 99.8% pour le P (Frei et al., 2020). Ces facteurs sont souvent interdépendants, ce qui complique l'analyse de relation de cause à effet. Par exemple la pente locale influence beaucoup l'occupation du sol (Thomas et al., 2016b). Le type de sol peut influer sur les pratiques agricoles, et la géologie sur les types de sols etc.

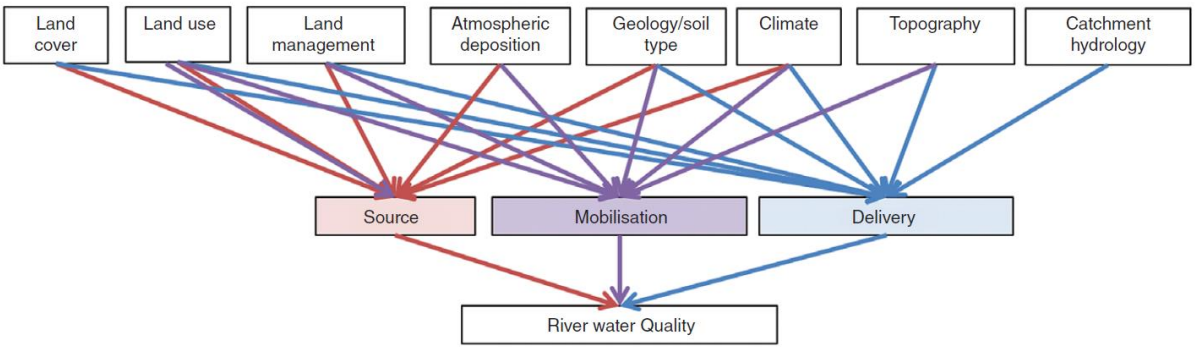


Figure 14. Influence de caractéristiques du paysage sur les sources, la mobilisation et le transport de constituants de la qualité de l'eau (Lintern et al., 2018).

De nombreuses caractéristiques du paysage influencent les concentrations de C-N-P dans les cours d'eau (Figure 14) à travers des contrôles sur les sources/puits, mais aussi les processus de mobilisation et de transport (Voir section 3.3.2, Figure 11 – ces définitions sont définies pour le P mais applicables d'autres éléments). Les différences de pratiques agricoles, de types

de surface agricole, de géologie, de topographie, de types de sol etc. peuvent expliquer la grande variabilité spatiale des flux de N à composition du paysage similaire considérant un même usage du sol (Figure 13B) mais ceci n'explique pas pourquoi la relation entre composition du paysage et flux de P est forte pour de grands bassins versants et faible voire inexistante dans les têtes de bassin versant (Figure 13A).

5.3. Concept de « Surface source critique »/CSA

Du fait de l'influence de la variabilité spatiale des sources mais aussi de la topographie et de l'hydrologie, de petites surfaces peuvent participer de manière disproportionnée au flux de nutriments à l'exutoire d'un bassin versant, elles sont qualifiées de « Surface sources critiques » soit *Critical Sources Areas* ou CSAs (Gburek and Sharpley, 1998; Pionke et al., 2000).

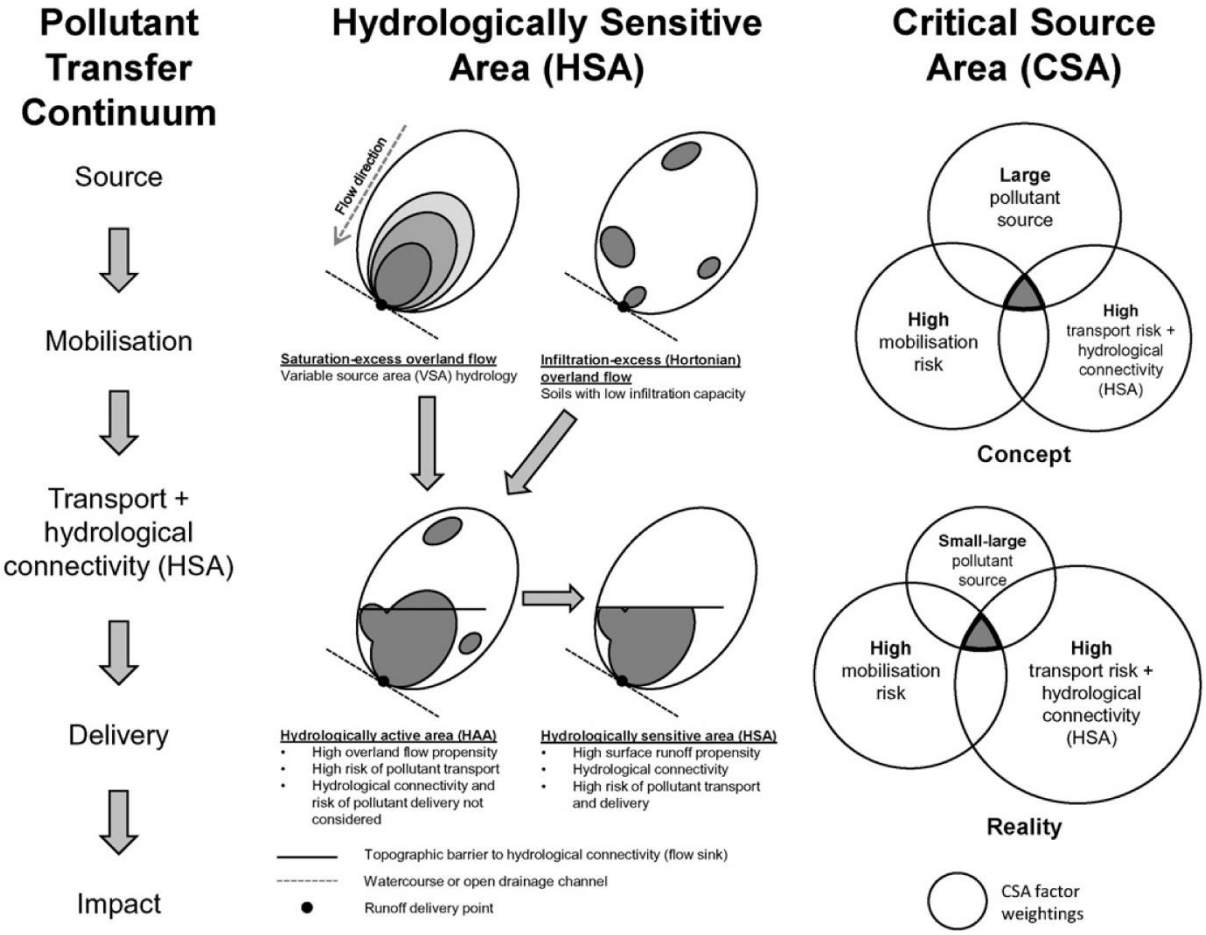


Figure 15. Illustration du concept de « Surface sources critiques » (CSAs) (Thomas et al., 2016a)

Pour le P, Thomas et al. (2016a) a montré qu'elles représentent environ 1 à 5% de la surface d'un petit bassin versant en Irlande selon les conditions hydrologiques. Elles correspondent au croisement entre les sources de nutriments connectées au cours d'eau et les zones de mobilisation (Figure 15), qui sont les zones de génération du ruissellement et sont délimitées à partir d'un indice topographique. La connectivité est le facteur le plus sensible pour les transferts de P.

Ce concept est aussi applicable au N (Hashemi et al., 2018), en effet la limite redox (donc les capacités de dénitrification, c'est-à-dire les puits de N) et les capacités d'infiltration (connectivité avec la nappe) varient fortement, même à une échelle très locale dans certains paysages. Il est aussi applicable au C, en effet, a aussi le DOC est principalement produit dans un compartiment spécifique du versant (Section 3.1, Figure 6). Comme les processus de production, de mobilisation et de transport pour les différentes formes du C-N-P, leurs CSAs sont souvent différentes. La délimitation de ces CSAs est souvent faite à dire d'experts et le lien entre ces surfaces et les flux mesurés est rarement évalué à l'exutoire d'un bassin versant élémentaire.

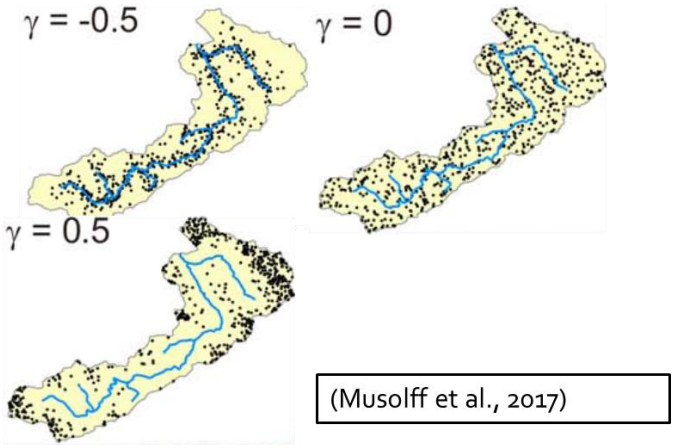
La variabilité spatiale de la sensibilité aux transferts de nutriments à l'échelle du versant justifie la spatialisation des mesures de remédiation comme la mise en place de bandes tampons. Ces dernières qui servent à déconnecter le cours d'eau des sources sur les versants pour les éléments transportés majoritairement par les flux hydriques superficiels, comme piège (puits) à sédiments. La protection des zones humides ripariennes est une autre mesure spatialisée, importante pour réduire les flux de N à l'échelle du versant. En évitant de les drainer, cela permet de profiter du processus naturel de dénitrification qui a lieu dans ces dernières, tandis qu'éviter d'appliquer des fertilisants dans ces zones proches du cours d'eau et connectées à celui-ci permet de diminuer la concentration en P des sédiments, et donc les exports à l'échelle du bassin versant élémentaire.

5.4. Influence de la configuration du paysage sur les exports de C-N-P et indices de configuration

Le paysage d'un bassin versant élémentaire peut être décomposé en patchs « source » et patchs « puits ». Un patch « source » émet des nutriments et un patch « puits » les retient. La modélisation à l'échelle du versant de cette simple propriété pour divers ratios sources/puits et configurations spatiales de ces derniers montre que la configuration spatiale des sources et des puits a une forte influence sur les flux exportés, particulièrement dans les cas où les sources représentent entre 30% et 65% du territoire (Gergel, 2005). La configuration spatiale a aussi une influence sur les dynamiques d'exports (Musolff et al., 2017).

Un bassin versant élémentaire peut être considéré comme une unité de paysage. L'organisation spatiale des unités du paysage « source » et « puits » est une échelle plus large de gestion du paysage qui peut être mise à profit pour réguler les flux de nutriments exportés à l'exutoire de bassins versant de méso-échelle et plus grands. La réorganisation spatiale du paysage à cette échelle tire parti des effets rivières (*near & in instream*) et des différences géologiques/hydrologiques des différentes zones d'un bassin versant et aurait plus la capacité de modifier les dynamiques des exports (c'est-à-dire la variabilité temporelle) que les flux (Dupas et al., 2019).

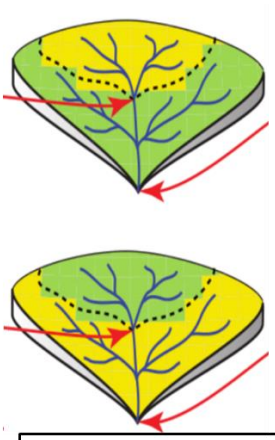
Ces deux niveaux d'études de la configuration du paysage sont illustrés dans la Figure 16. Les représentations du paysage et les approches typiques pour modéliser les flux sont différentes selon l'échelle de choisie.



(Musolff et al., 2017)

Distribution des sources (ou des puits) au sein d'un bassin versant élémentaire
Approche :
Modélisation distribuée
Représentation « Continue »
Unité élémentaire : pixel

Etude d 'éléments au sein d'un paysage



(Dupas et al., 2019)

Distribution des sous bassins versants « sources » et « puits »
Approche :
Modélisation semi-distribuée
Représentation « Discrète »
Unité élémentaire : bassin versant

Etude d'unités du paysage au sein d'un territoire

Figure 16. Deux niveaux d'étude de la configuration du paysage

Pour quantifier la configuration du paysage dans les versants (intra unité du paysage), de nombreux indices ont été développés dans le champ de l'écologie du paysage (McGarigal and Marks, 1995). Une partie de ces indices est recensée dans la Table 1 (Liu et al., 2020). Ces indices, classés en différents catégories (une classification alternative est proposée par Xiao et al. (2016)), ne sont pas tous des indices de configuration du paysage. Les indices d'aire, de bord et de forme permettent d'évaluer la forme moyenne des patchs notamment les ratios d'aires sur le périmètre moyen, important en écologie du fait des effets de bord et les indices de diversité permettent d'évaluer l'hétérogénéité du paysage. Les indices d'agrégation (Indices d'intercalation et de juxtaposition, de cohésion et d'agrégation) sont des indices qui permettent de calculer une connectivité du paysage pour un certain type d'usage du sol.

Table 1. Exemples d'indices spécifiques à l'écologie du paysage mis en relation avec les flux et/ou les concentrations en nutriments à l'exutoire de bassins versants (Liu et al., 2020).

Metrics	Index	Abbreviation (unit)	Description	Computing equation
Area-edge	Largest Patch Index	LPI (%)	Percentage of total landscape area comprised by the largest patch	$LPI = \frac{\max(a_{ij})}{A}(100)$
	Edge Density	ED (m ha^{-1})	Edge length on a per unit area basis	$ED = \frac{E}{A}(10{,}000)$
Shape	Shape Index	SHAPE (–)	Perimeter-area ratio index by adjusting for a square standard	$SHAPE = \frac{0.25p_{ij}}{\sqrt{a_{ij}}}$
	Perimeter-Area Ratio	PARA (–)	Shape complexity without standardization to a simple Euclidean shape (e.g., square)	$PARA = \frac{p_{ij}}{a_{ij}}$
	Perimeter-Area Fractal Dimension	PAFRAC (–)	Shape complexity across a range of spatial scales (patch sizes)	$PAFRAC = \frac{\left[N\sum_{i=1}^{m}\sum_{j=1}^{n}(\ln p_{ij}\cdot\ln a_{ij})\right]^2 - \left[\left(\sum_{i=1}^{m}\sum_{j=1}^{n}\ln a_{ij}\right)\right]}{\left(N\sum_{i=1}^{m}\sum_{j=1}^{n}\ln p_{ij}^2\right) - \left(\sum_{i=1}^{m}\sum_{j=1}^{n}\ln p_{ij}\right)^2}$
Aggregation	Interspersion and Juxtaposition Index	IJI (%)	Distribution of patch adjacencies and isolates the interspersion or intermixing of patch types	$IJI = \frac{-\sum_{i=1}^{m}\sum_{k=i+1}^{m}\left[\left(\frac{e_{ik}}{E}\right)\ln\left(\frac{e_{ik}}{E}\right)\right]}{\ln(0.5[m(m-1)])}(100)$
	Patch Cohesion Index	COHESION (–)	Physical connectedness of the corresponding patch type	$COHESION = \left[1 - \frac{\sum_{i=1}^{m}\sum_{j=1}^{n}p_{ij}^*}{\sum_{i=1}^{m}\sum_{j=1}^{n}p_{ij}^*\sqrt{a_{ij}^*}}\right]\cdot\left[1 - \frac{1}{\sqrt{Z}}\right]^{-1}.(100)$
	Aggregation Index	AI (%)	Number of like adjacencies involving the corresponding land use type, divided by the maximum possible number of like adjacencies involving the corresponding land use type	$AI = \left[\sum_{i=1}^{m}\left(\frac{g_{ii}}{max\rightarrow g_{ii}}\right)p_i\right](100)$
Diversity	Shannon's Diversity Index	SHDI (–)	Diversity in a landscape	$SHDI = -\sum_{i=1}^{m}(p_i \bullet \ln p_i)$
	Shannon's Evenness Index	SHEI (–)	Even distribution of area among patch types results in maximum evenness	$SHEI = \frac{-\sum_{i=1}^{m}(p_i \bullet \ln p_i)}{\ln m}$
	Patch Richness Density	PRD (n 100 ha^{-1})	Standardizes richness to a per area basis	$PRD = \frac{m}{A}(10{,}000)(100)$

a_{ij} = area (m^2) of patch ij; A = total landscape area (m^2); E = total length (m) of the edge in the landscape; p_{ij} = perimeter (m) of patch ij; N = total number of patches in the landscape; e_{ik} = total length (m) of the edge in the landscape between patch types (classes) i and k; m = number of patch types (classes) present in the landscape, including the landscape border, if present; p^*_{ij} = perimeter of patch ij in * terms of number of cell surfaces; a^*_{ij} = area of patch ij in * terms of number of cells; Z = total number of cells in the landscape; g_{ii} = number of like adjacencies (joins) between pixels of patch type (class) I based on the *single-count* method; max-g_{ii} = maximum number of like adjacencies between pixels of patch type i based on the *single-count* method; and P_i = proportion of the landscape composed of patch type (class) i

Il manque cependant une composante topographique et hiérarchique à ces indices et ils ne permettent pas d'évaluer ni la proximité/connectivité des sources au cours d'eau ou à la nappe, ni la capacité de mobilisation. Des indices basés sur la distance au cours d'eau ou à l'exutoire et l'accumulation des flux sur les versants (Peterson et al., 2011) (Figure 17) sont plus cohérents avec les connaissances actuelles sur les processus de mobilisation et les voies de transferts du versant au cours d'eau du carbone et des nutriments. Ces indices spatialement explicites ont eu un meilleur pouvoir prédictif que les indices de la composition du paysage sur l'état écologique de 126 ruisseaux et rivières. Staponites et al. (2019), utilisant des indices similaires, a suggéré que l'organisation spatiale des sources de nutriments (c'est-à-dire la configuration du paysage) peut régir les exports de paramètres de qualité de l'eau réactifs ou instables (par exemple, TP, NO_2^- et PO_4^{3-}), tandis que les proportions d'utilisation des terres (c'est-à-dire la composition du paysage) ont un meilleur pouvoir prédictif sur des paramètres de qualité de l'eau plus stables (par exemple, Ca^{2+}, NO_3^-, Conductivité).

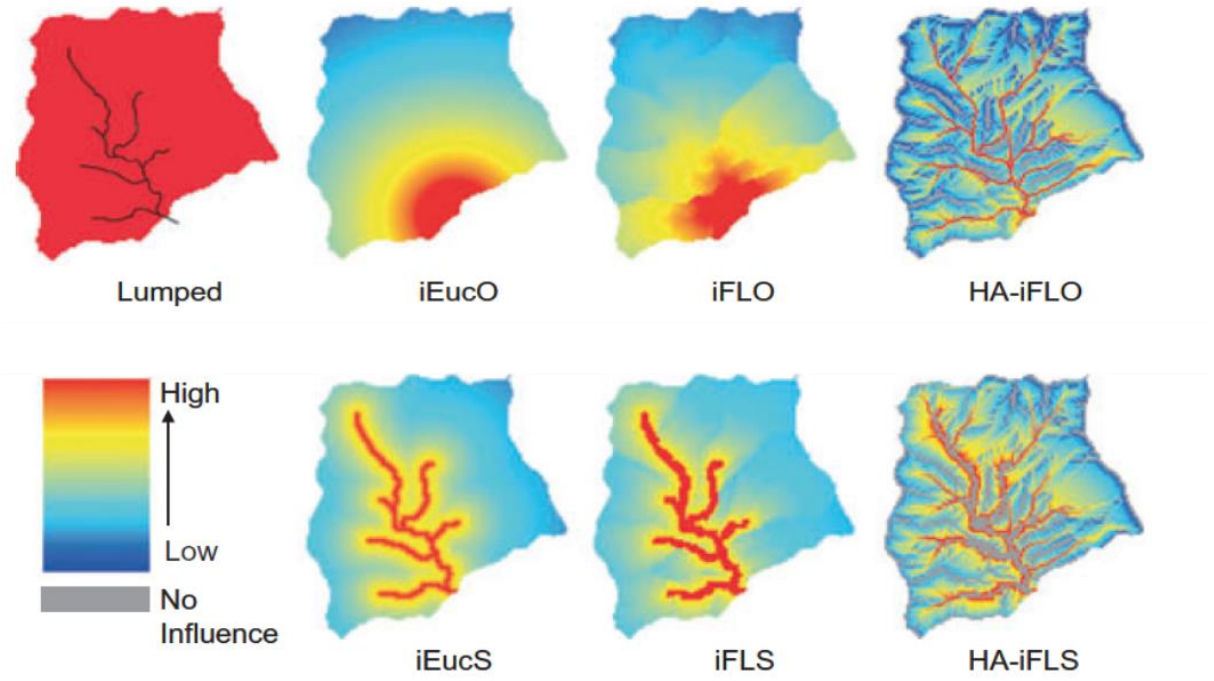


Figure 17. Illustration d'indices de configuration du paysage basés sur la topographie (Peterson et al., 2011). iEucO: Inverse Euclidian distance to Outlet – iFLO: Inverse Flow Length to Outlet – HA-iFLO: Hydrologically Active Inverse Flow Length to Outlet – iEucS: Inverse Euclidian distance to Stream – iFLS: Inverse Flow Length to Stream – HA-iFLS: Hydrologically Active Inverse Flow Length to Stream.

L'utilisation d'indices de cette famille a souvent montré un rôle de l'organisation spatiale du paysage sur les paramètres de qualité d'eau (e.g. Yates et al., 2014; Xu and Zhang, 2017) à l'exutoire de bassins versants de méso-échelle (66 – 678 km^2 et moyenne de 250 km^2 pour Yates et al. (2014) et Zhang et al. (2017). A cette échelle, la composition du paysage est déjà un bon prédicteur des exports et la variabilité spatiale des exports est bien moindre qu'à l'échelle de la tête de bassin versant (Section 4.2).

La méso-échelle c'est-à-dire les bassins versants dont l'aire est comprise entre 100 et 10.000 km^2, est une échelle à laquelle les facteurs climatiques, de déposition atmosphérique, géologiques et pédologiques (Figure 14) sont relativement homogènes. De nombreuses têtes de bassin versant sont à l'origine du flux de C-N-P à l'exutoire d'un bassin versant de méso-échelle et la variabilité spatiale des flux exportés par celles-ci est maximale. C'est une l'échelle adaptée pour étudier l'influence de la composition et de la configuration du paysage sur les concentrations de C-N-P exportés par différentes unités de paysage.

6. Question de recherche et organisation du mémoire

6.1. Question de recherche principale

Comment l'organisation spatiale du paysage influence les concentrations de C-N-P dans les bassins versants agricoles de méso-échelle ?

6.2. Questions détaillées et organisation du mémoire

Le **Chapitre 2** présente la zone d'étude et le projet dans lequel la thèse s'insère et qui a motivé ce travail sur l'influence de l'organisation du paysage. La variabilité spatiale de la composition du paysage est présentée et l'homogénéité des sols, de la géologie et du climat dans la zone d'étude évaluée. La stratégie d'échantillonnage mise en œuvre pour répondre à la question de recherche principale est exposée, ainsi que les variabilités spatiales et temporelles des concentrations de C-N-P dans les têtes de bassins versants suivies.

Question 1 : Un échantillonnage synoptique (basse fréquence) permet-il de hiérarchiser les sous bassins versants selon leurs exports de C-N-P ?

La variabilité spatiale de la chimie de l'eau dans un bassin versant de méso-échelle est caractérisée, en posant la question de la persistance des motifs spatiaux de la qualité de l'eau au cours du temps. La réponse à cette question a des implications opérationnelles, puisqu'une forte persistance des motifs spatiaux de la qualité de l'eau permet d'identifier rapidement les sous-bassins versants où cibler les actions de gestions, et des implications pour la recherche, puisqu'elle permettrait d'étudier la variabilité spatiale avec un protocole expérimental à haute résolution spatiale mais basse résolution temporelle **(Chapitre 3)**.

Question 2 : Comment la configuration spatiale du paysage dans les têtes de bassin versant influence les concentrations de C-N-P ?

L'influence de la configuration spatiale de surfaces élémentaires (pixels) considérées comme « sources » au sein de têtes de bassins versant est évaluée. Ceci a pour but d'identifier les « surfaces sources critiques » (CSAs) pour le C, le N et le P, en lien avec la distance au cours d'eau et les zones d'accumulation de flux. L'approche retenue est stochastique et repose sur les données plutôt que sur l'a priori d'experts (**Chapitre 4, Partie I**). Dans une deuxième partie (**Chapitre 4, Partie II**), l'influence de différents types de surfaces agricoles sur les exports de C-N-P est discutée en utilisant la méthodologie mise au point dans la première partie ce Chapitre.

Question 3 : Comment les flux de C-N-P issus des têtes de bassin versant sont-ils modulés et transformés dans le réseau hydrographique ? Quelle est la pertinence de stratégies de réorganisation du paysage agricole à la méso-échelle ?

L'étude de la modulation du signal hydrochimique issu des versants permet de comprendre la part relative des sources ponctuelles et diffuses d'une part et des effets rivières d'autre part, dans la variabilité temporelle des exports de C-N-P à l'exutoire d'un bassin versant agricole de méso échelle **(Chapitre 5)**. La part de ces effets rivières dans la modulation des flux annuels est calculée. Cela permet d'évaluer la pertinence de stratégies de réorganisation du paysage agricole à la méso-échelle.

Finalement (**Chapitre 6**), les résultats des chapitres précédents permettent d'éclairer la complexité des signaux hydrochimiques C-N-P à l'exutoire d'un bassin versant de méso-échelle et la complémentarité d'un échantillonnage dense dans l'espace et d'un échantillonnage fréquent dans le temps. Deux scénarios de réorganisation spatiale du paysage agricole sont proposés afin de répondre à des objectifs de qualité d'eau à différentes échelles spatiales.

Chapitre 2 : Contexte, site d'étude et stratégie d'échantillonnage

1. Contexte du travail réalisé

Ce mémoire a été réalisé à l'UMR Sol, Agro et hydrosystème, Spatialisation (SAS) entre février 2018 et décembre 2020, sous contrat INRAE. Ce travail a été encadré par Rémi Dupas (CR INRAE, Rennes) et Patrick Durand (DR INRAE, Rennes) et s'est inscrit dans le projet européen Interreg-CPES, portant sur la faisabilité et la mise en place de Paiements pour Services Environnementaux aux agriculteurs dans 6 sites en France et en Angleterre, financé par le Fond Européen de Développement Régional.

Le projet Interreg-CPES pour le bassin versant de l'Yvel-Hivet repose en grande partie sur les données acquises pendant la thèse, particulièrement par l'UMR Géosciences 6118 Rennes (Sen Gu et Patrice Petitjean) à partir d'une stratégie d'échantillonnage dont j'ai été le principal responsable. Des données historiques de qualité d'eau et cartographiques obtenues via le Syndicat Mixte Du Grand Bassin De L'Oust (SMBGO), des données cartographiques de l'Institut National de l'Information Géographique et Forestière (IGN), des données climatiques de Météo France et des données hydrologiques obtenues via la DREAL complètent les données acquises pendant la thèse. Des données obtenues dans le cadre du même projet, au niveau du Lac à l'exutoire du site d'étude par l'UMR ECOBIO 6553 Rennes (Claudia Wiegand, Morgane Le Moal, Luc Brient) sont utilisées dans la discussion à la fin de ce mémoire (Chapitre 6, section 3).

Ce travail a bénéficié des conseils d'un comité de pilotage composé de Gérard Gruau (DR CNRS, Rennes), Ben Abbot (*Assistant Professor*, BYU, USA), Cécile Dagès (CR INRAE, Montpellier) et Alain Crave (CR CNRS, Rennes).

2. Le projet Interreg CPES

Débuté en novembre 2017, le projet européen Channel Payments for Ecosystem Services - CPES - ou Paiements pour Services Environnementaux (PSE) Manche est une coopération européenne. 14 partenaires sont associés dans l'objectif d'améliorer sensiblement la qualité de l'eau à l'échelle de 6 bassins-versants, lacs, rivières, eaux souterraines, dans le nord-ouest de la France et le sud de l'Angleterre. Pour cela, le projet expérimente des actions en faveur des changements de pratiques en mettant en œuvre six projets pilotes de PSE de chaque côté de la Manche (Figure 1, gauche).

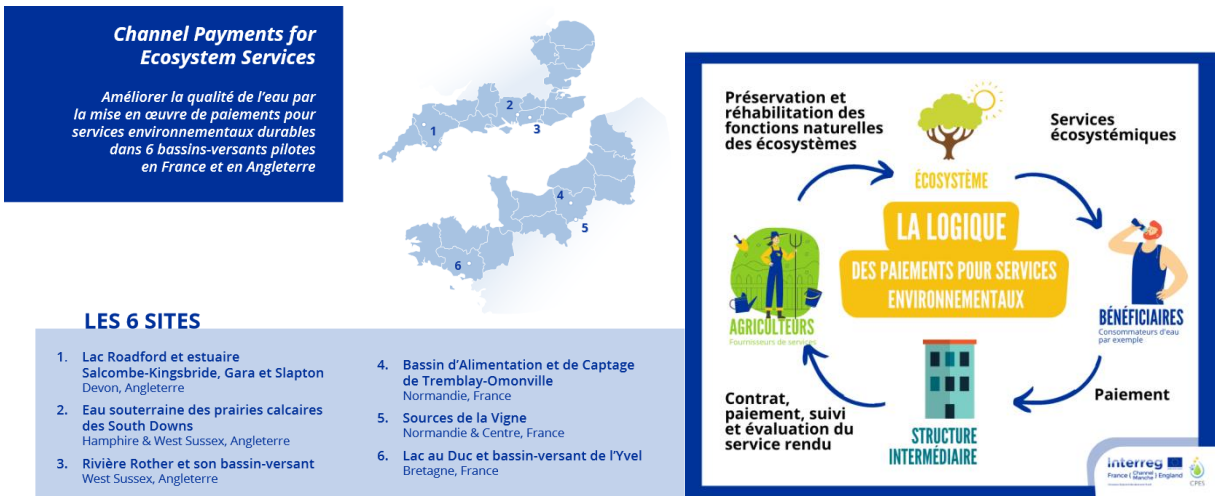


Figure 1. Sites pilotes dans le projet et principe des Paiements pour Services Environnementaux

Le principe de Paiement pour Services Environnementaux (Figure 1, droite), motive la question de recherche principale de cette thèse. En effet étant donné qu'il y a paiement pour un service environnemental, la question de la localisation la plus coût-effective possible est posée. La question de la densité du réseau de surveillance et de la fréquence nécessaire pour évaluer le service rendu est aussi importante, et motive en partie le Chapitre 3 de ce travail.

3. Présentation du site d'étude

3.1. Activités agricoles et manifestation de l'eutrophisation

L'essentiel des informations présentées dans cette partie est extrait de deux rapports collectifs écrits par les partenaires du projet Interreg CPES / Site pilote du Lac au Duc et du bassin-versant de l'Yvel-Hyvet pendant la première phase de celui-ci. Ces deux rapports sont : 1. Etat des lieux initial. 2. État de la qualité de la ressource en eau (Site pilote du Lac au Duc et du bassin-versant de l'Yvel-Hyvet, Ploërmel, France)

Le site d'étude est le bassin versant de la rivière Yvel, également appelée Hyvet dans sa partie amont (pour la localisation voir Figure 3, Chapitre1), qui est un affluent de l'Oust. Le bassin versant (BV) de l'Yvel, d'une superficie de 374,65 km^2, s'étend sur 3 départements bretons : le Morbihan (principalement), les Côtes-d'Armor et l'Ille-et-Vilaine. Le cours de l'Yvel est barré proche de sa confluence avec le Ninian et forme le Lac au Duc de Ploërmel, réserve d'eau potable et support de multiples activités de loisirs de 3,5 millions de m^3 d'eau. Le lac s'étend sur 226ha et est très peu profond : sa profondeur moyenne est d'environ 1,5m avec un maximum de 5 m proche du barrage.

Sur le territoire du bassin-versant de l'Yvel, l'activité agricole est dynamique et représente ainsi la principale activité économique. La Surface Agricole Utile (SAU) représente environ 63% du bassin versant. En 2018, 448 exploitations agricoles sont dénombrées sur le bassin versant, dont 347 exploitations de plus de 10 hectares. La surface moyenne par exploitation en 2018 est d'environ 78 hectares. Un agrandissement des exploitations agricoles (donc la diminution

de leur nombre) est constaté ces dernières années. La production laitière est dominante au nord et au sud du bassin, même si elle est en forte baisse ces dernières années. Les élevages hors sol - porcs et volailles - se situent majoritairement à l'ouest et au centre du bassin versant. Près de 40% des moyennes et grandes exploitations sont orientées en production hors-sol dont une majorité en production avicole (56 exploitations). Ces exploitations sont en majorité situées au nord du bassin-versant. Les élevages laitiers et les exploitations en polyculture et polyélevage représentent respectivement 31 % et 12 % de ces structures. Les pressions en azote et phosphore organiques brutes (c'est-à-dire l'ensemble des fertilisants azotés ou phosphatés d'origine animale utilisés) du bassin-versant de l'Yvel sont proches des moyennes départementales du Morbihan, respectivement 115 $kgN.ha^{-1}$ et 55 $kgP.ha^{-1}$. L'utilisation d'azote minéral représente une pression supplémentaire de 70 $kg.ha^{-1}$. Cette activité agricole intensive est l'origine de la majeure partie des flux de nutriments dans les cours d'eau de la zone d'étude.

Comme de nombreuses retenues d'eau bretonnes, le Lac au Duc de Ploërmel est soumis au phénomène d'eutrophisation (Figure 3, Chapitre1). Cela se traduit, durant les périodes estivales, par le développement massif de cyanobactéries (Figure 2). Lorsque leur concentration devient importante, la baignade et la consommation de poisson peuvent être interdites et il devient difficile de capter de l'eau destinée à la production d'eau potable.



Figure 2. Vue du Lac au Duc depuis le Club nautique de Ploërmel Brocéliande, août 2018. Source : SMGBO.

Cette manifestation de l'eutrophisation est reliée aux flux de P mais l'importance relative de la charge interne des sédiments du Lac d'une part et celle immédiate des flux apportés par l'Yvel pendant la période de croissance des cyanobactéries d'autre part sont mal connues. Les premières observations de blooms de cyanobactéries remontent aux années 1970 (ODEM, 2012) et de nombreuses actions préventives visant à limiter les transferts de P dans le bassin

versant et curatives dans le Lac ont été menées depuis, sans succès. Aucune tendance n'a été observée dans le flux de P à l'exutoire de l'Yvel depuis le début du suivi, en 1996. L'échec des mesures au niveau du bassin versant provient d'une part d'un manque de connaissance sur la variabilité spatiale des flux, et d'autre part d'un engagement d'une faible proportion des surfaces agricoles dans les mesures agro environnementales visant à limiter les transferts de P au cours d'eau. En effet, pour que ces mesures soient réellement efficaces sur le transfert de P à l'échelle du bassin versant, l'engagement des exploitants doit être massif.

3.2. Milieu Physique

L'altitude du bassin versant de l'Yvel-Hivet dépasse rarement 90 m (Figure 3, gauche). Cependant, la partie nord du bassin s'élève jusqu'à 302 m et se caractérise par une topographie plus accidentée marquée par la forte présence de pentes > 8 % (Figure 3, droite). Le sud-est est aussi une zone accidentée comparativement au reste de la zone d'étude, avec de nombreuses pentes supérieures à 8 % et des reliefs culminants à 257m (Figure 3). Le principal affluent de l'Yvel est le Doueff, qui draine principalement l'est du bassin. De nombreux affluents très courts (500 m à 3 km) se jettent directement dans le cours principal de l'Yvel.

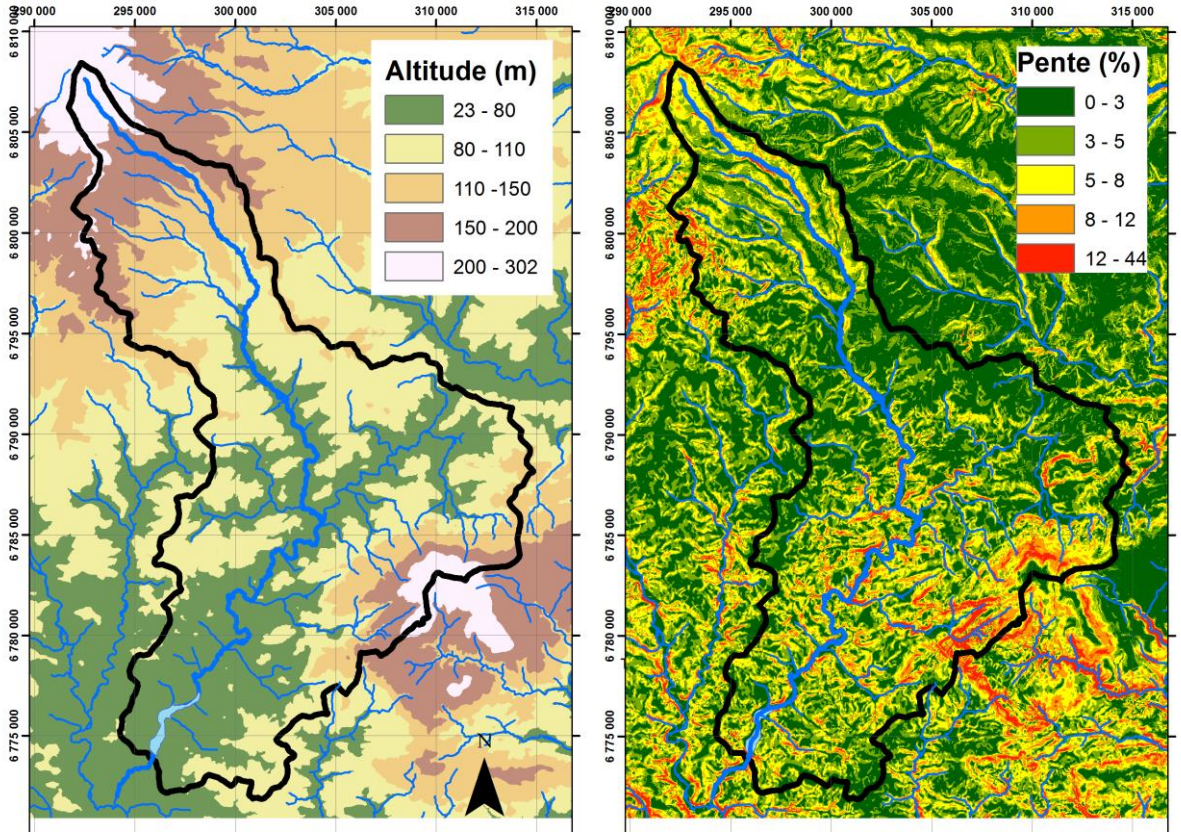


Figure 3. Hydrographie, altitude et pentes dans le bassin versant de l'Yvel. Source : IGN, 2018.

Comme la majeure partie du massif armoricain, il s'agit d'un bassin sur socle : séries de schistes, grès et de conglomérats à galets de quartz. La partie Sud-Est du bassin versant est constituée de grès. A noter aussi la présence de granite au Nord-Ouest du bassin. Les sols sont peu profonds, généralement < 100cm (Figure 4, gauche) et sont principalement de deux

types: sols brunifiés au sud et sols présentant un lessivage d'argile au nord et au sud-est (Figure 4, droite).

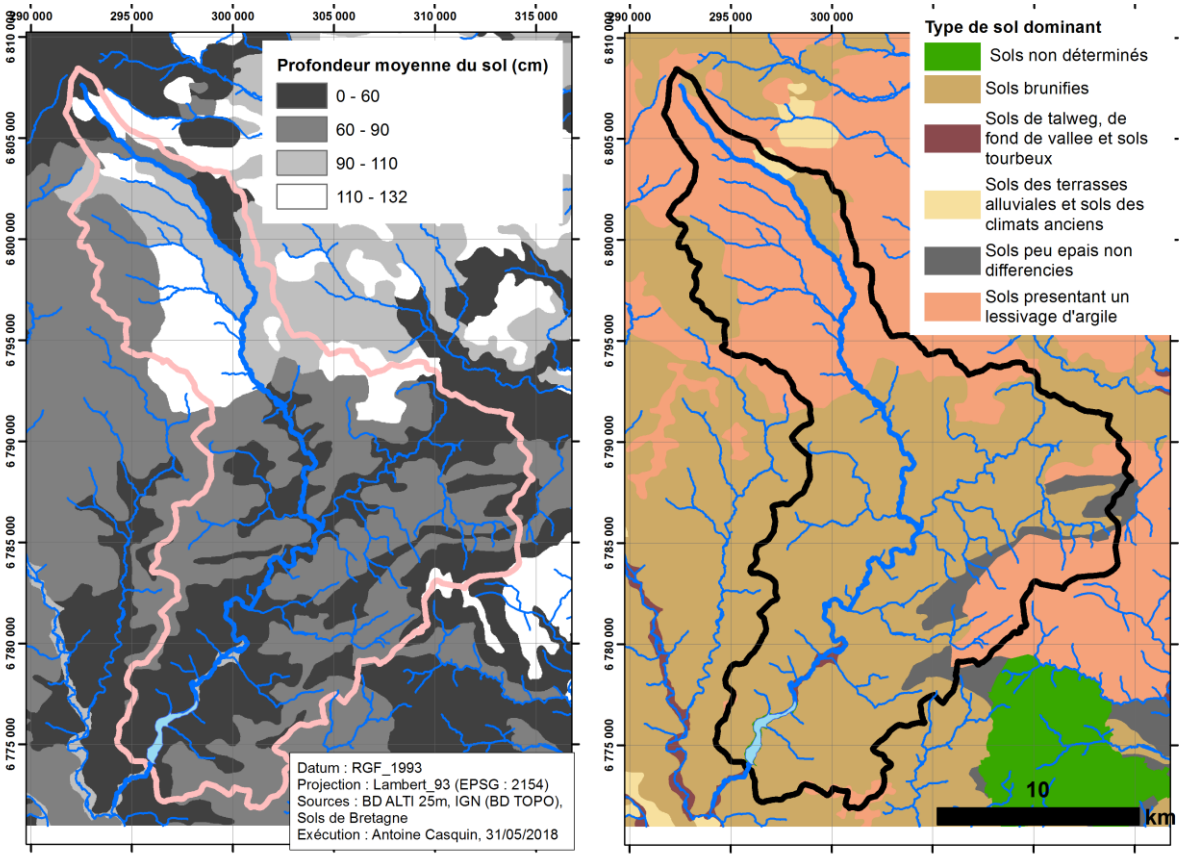


Figure 4. Profondeur moyenne et types de sol dans le bassin versant de l'Yvel. Source : Sols de Bretagne, 2015

Les zones humides potentielles (délimitées à partir d'un indice topographique - (AGRO-TRANSFERT BRETAGNE, 2007)) occupent 22% de la surface du bassin versant, pourtant les zones humides recensées sur le terrain (SMBGO) n'en occupent que 8.3 %. Beaucoup de zones humides ont été drainées, que ce soit via un dense réseau de fossés ou via des drains agricoles. Le réseau de fossés a été approximé par le réseau routier sur la zone d'étude (Figure 5), mais il est potentiellement encore plus dense. En effet nous avons pu vérifier que toutes les routes sont bordées d'au moins un fossé mais aussi qu'il existe des fossés non répertoriés entre les surfaces agricoles. Environ 9% des surfaces agricoles sont drainées par des drains agricoles. Les surfaces drainées sont concentrées dans la partie centrale et la partie sud de la zone d'étude (Figure 5). L'extension spatiale du drainage (Figure 5) correspond presque exactement aux aires du bassin versants dans lequel les sols brunifiés et peu profonds dominent (Figure 4 et 5).

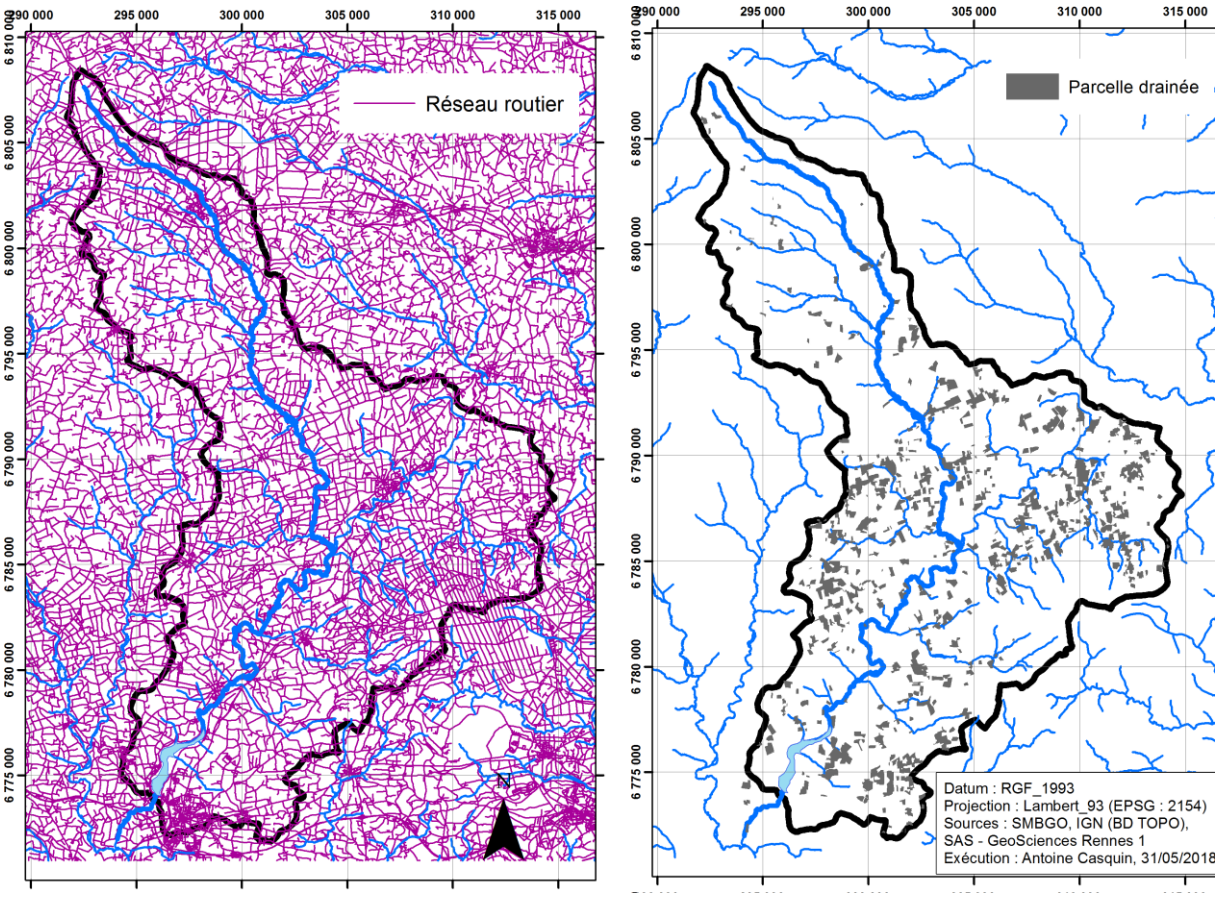


Figure 5. Réseau routier et parcelles drainées dans le bassin versant de l'Yvel.

3.3. Mosaïque du paysage agricole

La carte d'usage et d'occupation des sols (Figure 6) du bassin versant de l'Yvel fait apparaitre la mosaïque du paysage. Les « patchs » du paysage y apparaissent et les surfaces agricoles prédominent. Les formes géométriques des parcelles agricoles se distinguent, principalement celles des grandes cultures. Les formes des patchs d'urbanisation et celles des massifs forestiers sont plus irrégulières. La forêt occupe près de 20 % de l'aire du bassin versant de l'Yvel (Figure 6) mais est concentrée en grande majorité au Sud-Est de celui-ci, occupant ses surfaces les plus pentues (Figure 3).

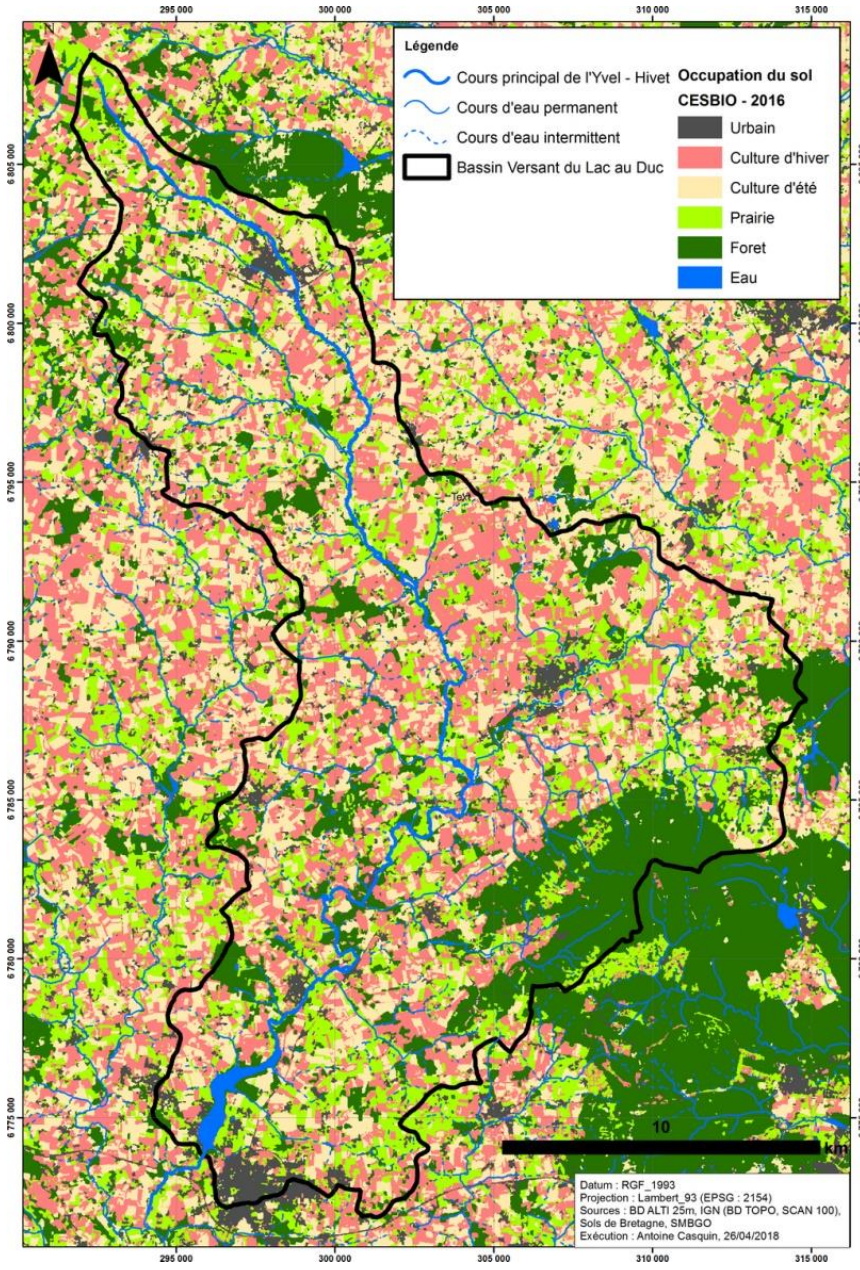


Figure 6. Usage et occupation du sol dans le bassin versant de l'Yvel

4. Stratégie d'échantillonnage : Définition d'une typologie et choix des bassins versants échantillonnés

Etant donné l'objectif principal de ce travail, qui vise à déterminer l'influence du paysage sur les exports de carbone et de nutriments, un principe a guidé le choix des têtes de bassin versant échantillonnées : il s'agissait d'effectuer un échantillonnage représentatif de la diversité des paysages (non seulement l'occupation du sol mais aussi ses autres facteurs) présents dans la zone d'étude. Les données géolocalisées caractérisant différentes propriétés du paysage de la zone d'étude ont été réunies dans une base de données pour servir à la définition d'une typologie de sous bassins versants basée sur la composition du paysage (Figure 7).

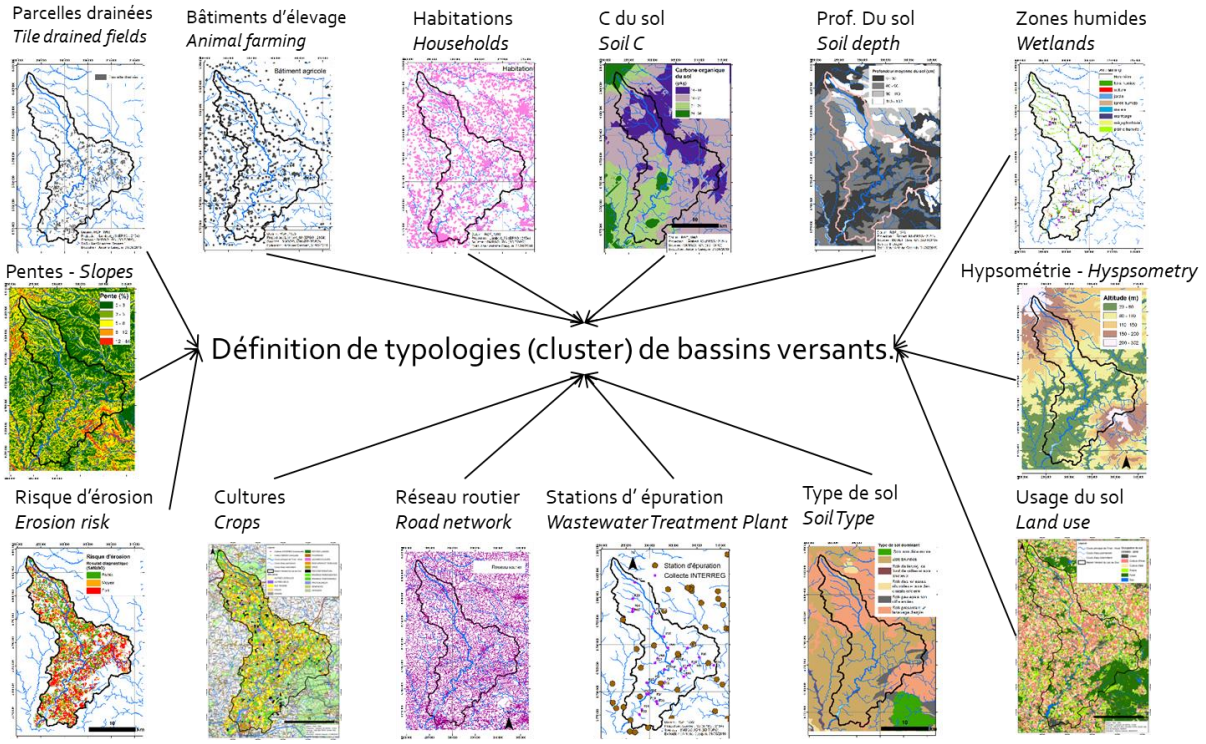


Figure 7. Données utilisées pour définir une typologie de sous bassin versant

Des sous bassins versants de 1er, 2ème et 3ème ordre « candidats » ont été délimités dans un premier temps en se basant sur la présence d'un cours d'eau pérenne et d'une route le croisant (Figure 8). Puis une sélection manuelle a été faite pour ne garder que des bassins versants indépendants (environ 70). Les métriques de composition du paysage ont été calculées sur ces bassins versants, puis une Classification Hiérarchique sur Composantes Principales (Lê et al., 2008) a fait ressortir 4 typologies de bassins versant : 1 - Les bassins versants forestiers, 2 – Les bassins versants « mixtes » avec un mélange de prairies, de cultures annuelles et de prairies, 3 – Les bassins versants dominés par les grandes cultures sur sols moyennement profonds et sans drainage artificiel, 4 – Les bassin versants dominés par les grandes cultures sur sols peu profonds et présence de drainage artificiel (Figure 9).Les bassins versants finalement choisis l'ont été proportionnellement à la population de chaque cluster et sur des critères d'accessibilités. Afin de suivre l'évolution des flux de C-N-P dans le réseau hydrographique, des points d'échantillonnage sur le réseau hydrographique principal ont été rajoutés. Au total 33 points ont été sélectionnés : 24 têtes de bassin versants, 8 points intermédiaires et l'exutoire de l'Yvel dans le lac. Parmi les têtes de bassin versant sélectionnées, 11 correspondent au cluster 4 qui est majoritaire, 5 au cluster 3, 5 au cluster 2 et 3 au cluster 1. Les caractéristiques principales de composition du paysage sont reportées dans la Table 1. Le nombre final de points suivis a été déterminé de manière pratique après plusieurs sorties « test » sur le terrain de la zone d'étude : c'est le nombre de cours d'eau raisonnablement possible d'échantillonner en une journée.

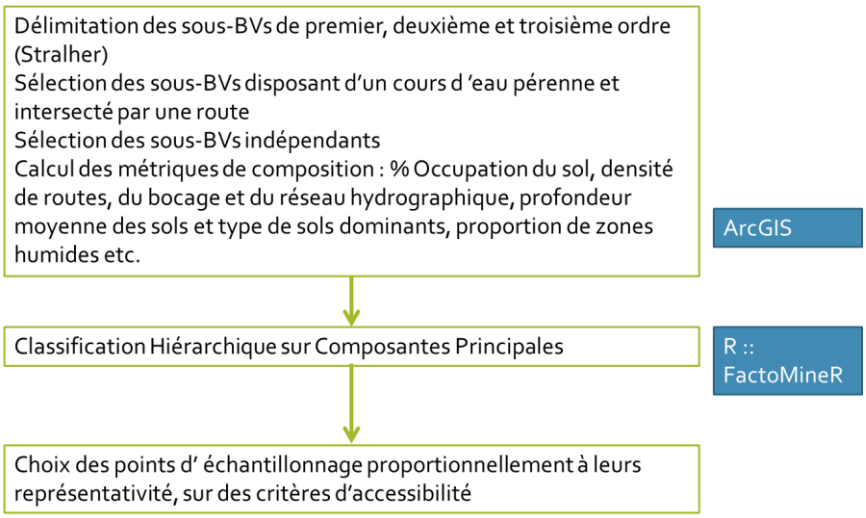


Figure 8. Méthodologie utilisée pour établir une typologie de sous bassin versant et définir les têtes de bassin versant échantillonnées

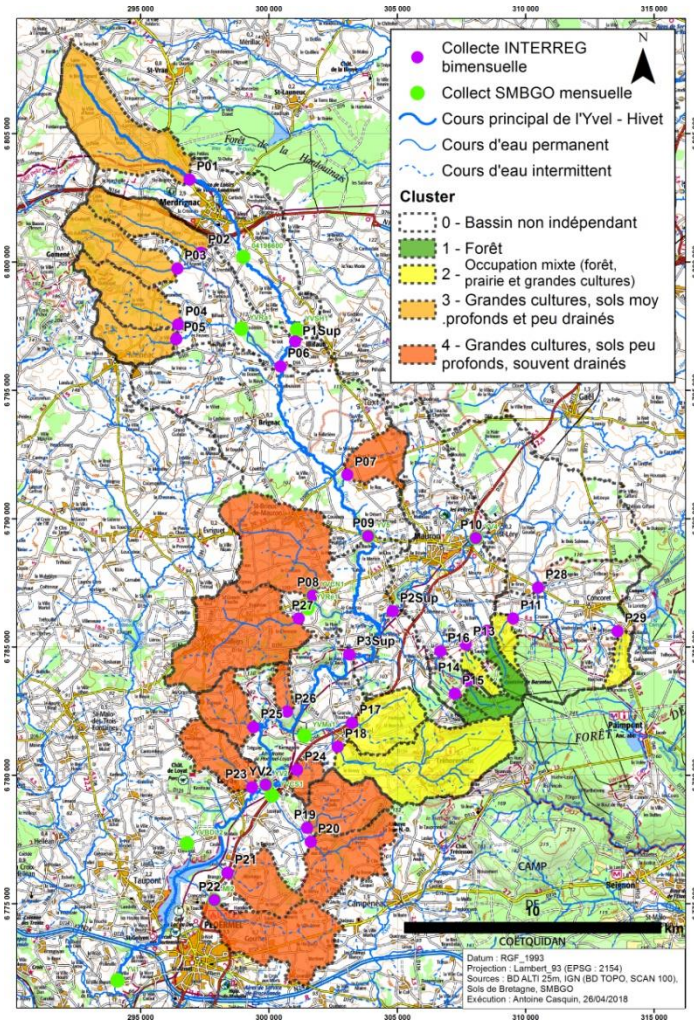


Figure 9. Bassins versants des points d'échantillonnage sur les cours d'eau suivis de mars 2018 à juillet 2019 et typologie des têtes de bassin versant basée sur le clustering des données relatives à la composition du paysage.

Table 1. Caractéristiques principales de composition du paysage des bassins versants suivis

Nom	Surface (Ha)	TBV ?	CULT_ETE	CULT_HIV	FORET	PRAIRIE	URBAIN	EAU	ZHR	RE_MOY_FOR	DRAIN_PC	D_BOCAGE	C_ORGA	ALTI_STD	SLOPE_MEAN	SOL_BRU	SOL_L_AR	P_MOY_SOL	INFLUENCE STEP
P01	1259	Oui	28,3	19,8	18,6	30,7	2,6	0,1	10,5	31,9	1,9	10,4	22,1	32,7	5,0	27,2	51,0	84,9	
P02	543	Oui	37,6	21,6	13,2	22,2	5,5	0,2	7,4	29,1	1,0	9,0	18,7	22,2	4,2	28,4	54,2	101,4	
P03	615	Oui	35,9	21,5	20,9	19,1	2,3	0,5	9,9	35,5	3,0	8,2	18,6	22,4	5,1	42,6	42,8	72,6	
P04	591	Oui	30,9	32,4	19,0	12,4	4,5	1,0	9,2	23,0	1,2	8,2	17,9	26,2	6,2	51,6	37,4	69,9	
P05	428	Oui	38,8	26,1	4,9	20,9	8,9	1,0	9,1	49,3	1,8	7,3	17,7	17,7	4,4	55,5	34,4	69,0	
P06	7228		34,8	25,1	12,0	21,7	6,1	0,4	9,5	34,5	1,8	8,4	18,6	40,8	4,5	31,3	47,9	90,3	Oui
P07	374	Oui	14,7	66,6	3,6	13,0	1,8	0,7	6,1	44,2	25,1	5,2	17,5	9,8	2,7	41,8	21,7	66,8	
P08	1268	Oui	29,9	42,8	9,8	13,7	3,6	0,6	4,1	50,4	21,1	5,8	20,1	11,9	3,1	41,6	13,3	60,0	Oui
P09	12060		33,2	29,4	12,2	20,4	4,7	0,4	8,8	34,9	4,4	7,8	18,6	43,9	3,9	28,6	43,4	90,0	Oui
P10	5265		25,8	21,5	26,6	22,3	3,6	0,5	4,8	35,0	15,3	7,5	17,6	36,6	3,9	35,0	32,5	66,3	Oui
P11	141	Oui	15,6	13,3	44,4	21,1	5,6	0,0	1,6	26,7	15,1	4,6	17,9	28,0	5,4	35,2	21,9	62,8	
P12	165	Oui	5,4	5,3	82,8	6,3	0,2	0,1	3,0	9,9	4,5	1,9	18,4	53,9	6,6	22,8	40,3	68,7	
P13	115	Oui	3,0	11,3	55,0	26,3	4,5	0,4	4,0	4,0	0,0	9,4	18,3	33,4	6,2	28,8	23,7	61,2	
P14	160	Oui	0,0	0,8	95,8	3,4	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,8	19,0	35,0	6,7	19,0	44,9	73,0	
P15	76	Oui	0,1	5,1	83,8	9,8	1,2	0,0	0,0	2,3	0,0	2,7	18,8	21,1	6,2	22,0	35,0	79,7	
P16	490		3,1	11,9	74,7	9,2	0,7	0,6	1,1	10,0	5,0	3,8	18,9	46,4	6,1	27,9	27,4	65,1	
P17	542	Oui	18,4	27,0	36,9	14,1	3,7	0,1	1,4	31,6	8,3	5,9	19,9	23,8	5,7	39,3	8,7	52,4	
P18	1419	Oui	4,9	15,3	62,5	13,8	3,1	0,7	5,1	16,0	2,7	5,0	19,8	47,4	8,9	31,6	26,0	67,3	
P19	583	Oui	27,9	36,0	15,7	17,4	3,0	0,1	14,8	59,7	21,1	4,8	22,1	17,4	4,9	39,3	8,7	55,8	
P1sup	3489		32,6	24,2	11,5	23,8	7,8	0,2	8,5	32,5	1,7	8,7	19,1	44,9	4,4	30,7	48,8	88,7	Oui
P20	737	Oui	16,4	31,1	21,2	27,5	3,7	0,2	7,2	41,1	16,8	7,6	20,7	16,3	4,8	42,8	16,6	59,5	
P21*	446	Oui	32,7	21,8	14,6	25,9	5,0	0,6	4,4	58,1	24,6	7,0	24,2	13,6	4,1	38,6	7,3	56,3	
P22	1009	Oui	19,3	31,2	6,6	31,9	10,9	0,4	4,5	53,6	15,1	7,3	21,4	11,9	3,8	43,5	21,4	63,6	
P23	458	Oui	22,9	36,2	11,5	24,6	4,6	0,4	6,2	46,7	6,8	5,1	21,4	12,6	4,7	37,4	4,9	55,0	
P24	151	Oui	27,8	32,9	12,6	22,3	4,5	0,3	3,6	49,3	12,2	6,8	23,2	10,3	5,4	38,3	6,6	55,9	
P25	409	Oui	34,9	32,3	7,5	21,5	3,9	0,1	5,0	63,1	27,4	6,1	22,2	13,6	5,0	39,3	9,0	56,9	
P26	118	Oui	24,8	36,2	18,9	19,1	1,0	0,1	3,8	56,7	19,2	5,5	23,7	13,1	3,8	40,5	11,7	58,0	
P27	1381	Oui	24,3	30,9	20,2	18,3	6,0	0,5	4,1	34,3	17,6	6,4	20,7	10,7	3,6	44,4	19,3	62,9	Oui
P28	2353		19,0	13,7	36,1	26,3	4,7	0,5	4,0	28,8	13,1	6,9	17,9	44,6	5,2	32,7	25,3	60,0	Oui
P29	146	Oui	36,1	12,2	14,6	32,7	4,5	0,2	0,1	44,2	7,2	7,2	17,7	19,6	4,6	19,1	44,9	69,9	
P2sup	8866		23,5	25,6	24,6	21,0	5,0	0,5	5,3	34,5	13,6	6,6	17,9	38,6	4,0	35,6	28,9	66,8	Oui
P3sup	25560		28,5	29,4	16,9	20,2	4,7	0,5	6,8	36,4	9,5	7,2	18,8	42,2	4,0	33,4	33,1	76,5	Oui
YV2	30020		26,7	28,7	19,6	20,1	4,7	0,5	6,4	36,1	9,4	7,1	19,2	42,7	4,4	33,9	30,3	74,0	Oui

TBV: Tête de bassin versant indépendante, CULT_ETE :% de la surface occupée par des cultures d'été (essentiellement Maïs), CULT_HIVER :% de la surface occupée par des cultures d'hiver (essentiellement Blé et Orge); FORET :% foret; PRAIRIE : % prairies temporaires et permanentes, EAU : % eau (Ces données sont issues de la télédétection pour l'année 2016, Inglada et al. (2017)), ZHR % Zone humide riparienne (SMBGO), RE_MOY_FORT % de la surface classée comme à risque moyen ou fort d'érosion (SMBGO), DRAIN_PC % de la surface drainée par des drains agricoles (SMBGO); D_BOCAGE: Densité de haies en $km.km^{-2}$ (SMBGO), C_ORGA : teneur moyenne des sols en Carbone Organique en $g.kg^{-1}$ (SMBGO); ALTI_STD : Ecart-type des altitudes; SLOPE_MEAN: Pente moyenne en degrés (IGN); SOL_BRU: % Sols brunifiés, SOL_L_AR : % Sols présentant un lessivage d'argile; P_MOY_SOL : Profondeur moyenne du sol en cm (Sols de Bretagne); INFLUENCE_STEP : Présence d'une ou plusieurs stations d'épuration dans le bassin versant (Voir Figure 10).

La densité de l'échantillonnage est donc d'environ un point pour 10 km² sur la zone d'étude. La campagne d'échantillonnage s'est étendue de mars 2018 à juillet 2019 avec un

échantillonnage approximativement bimensuel. Un point a été abandonné au cours de la campagne d'échantillonnage (P21) du fait de la dangerosité du lieu (route très passante). Les point P08 et P27 ne faisaient pas parti des têtes de bassin versant sélectionnées a priori car leurs bassins versants contiennent une station d'épuration (STEP) (Figure 10). Ils ont été rajoutés (et associés au cluster 4) a posteriori car ce sont des points suivis mensuellement par le SMGBO depuis 1998 pour lesquels les concentrations de P sont élevés tout au long de l'année (pas seulement à l'étiage du fait de l'influence des STEPs). Les paramètres de qualité d'eau analysés pour les échantillons récoltés sont présentés dans la Section 6 de ce chapitre

5. Caractérisation du climat et de l'hydrologie

5.1. Moyennes climatiques et hydrologiques (2008-2017)

Trois stations météorologique sont présentes dans la zone d'étude et sont bien distribuées spatialement (Figure 10).

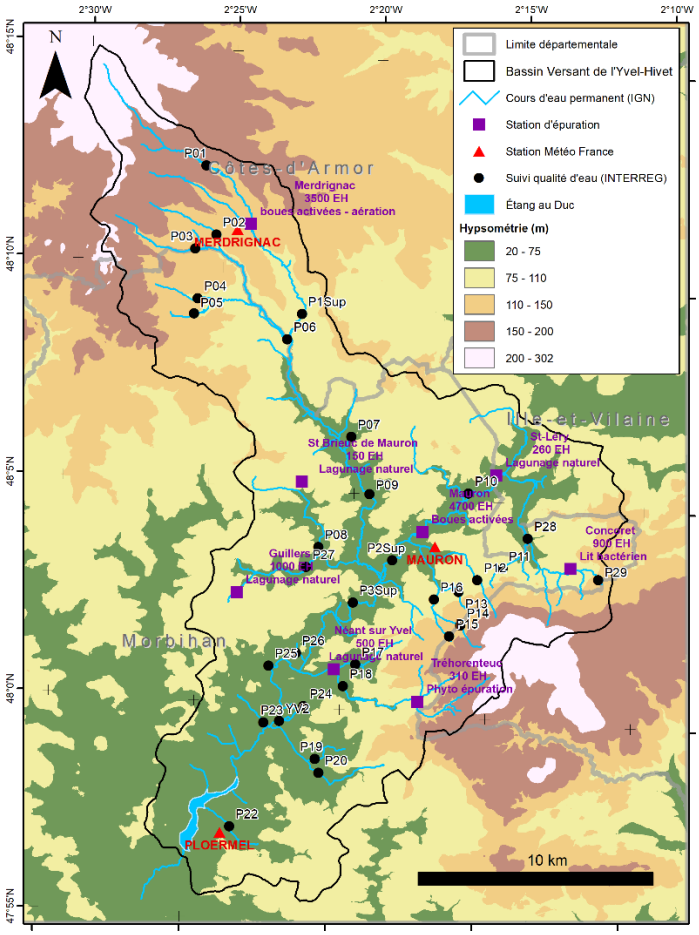


Figure 10. Localisation des points de suivi et des stations Météo France.

La zone d'étude compte aussi avec une station de suivi du débit automatique (n° 8363110) depuis 1967 localisée au point de prélèvement YV2 sur le cours principal de l'Yvel. Cette station est proche de l'exutoire de l'Yvel dans le lac mais suffisamment en amont pour éviter son influence. La surface du bassin versant au point YV2 est de 300,2 km^2 (Table 1) sur 375 km^2 de la zone d'étude. Afin de calculer les moyennes climatiques mensuelles (Figure 11A, B

et D), les données issues des stations météo n'ont pas été directement utilisées, l'interpolation de données météorologiques étant complexe. Les données SAFRAN (Habets et al., 2008) sont des données météorologiques quotidiennes interpolées pour des mailles de 8*8km fournies par Météo France. Les moyennes mensuelles climatiques ont été calculées sur la période (1998-2017) comme la moyenne des moyennes mensuelles des mailles pondérées par la proportion de l'aire de la maille incluse dans la zone d'étude (Figure 13).

Les précipitations (Figure 11A) sont bien réparties au cours de l'année, avec tout de même une période plus humide entre Octobre et Janvier avec une moyenne de 94 mm, légèrement supérieure à la moyenne mensuelle annuelle de 70 mm (Table 2).

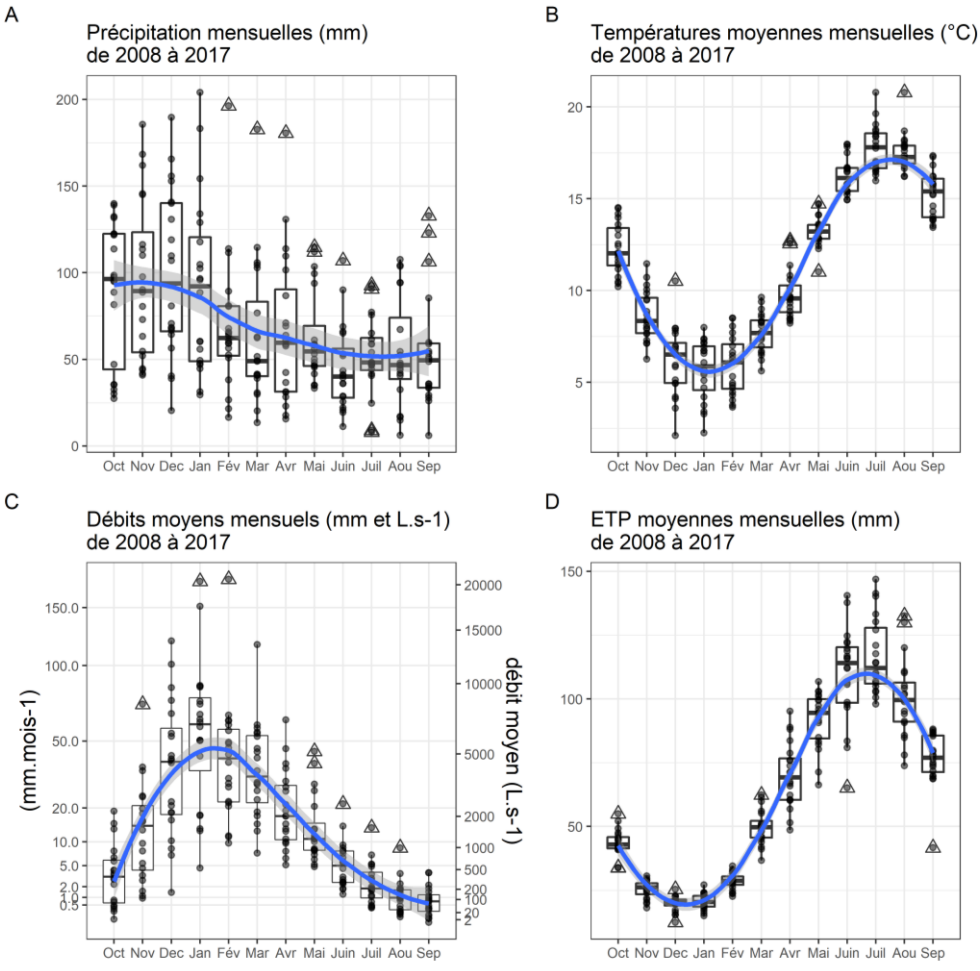


Figure 11. Boxplots des moyennes climatiques et hydrologiques mensuelles de 1998 à 2017.A) Précipitations, B) Températures, C) Débits et D) Évapotranspiration Potentielle (ETP).

La variabilité interannuelle des précipitations mensuelles est forte (Figure 11A, Table 2), mais la variabilité des précipitations annuelles (842±129 mm, Table 2) est comparativement plus faible. Les températures moyennes mensuelles (Figure 11B) et les évapotranspirations potentielles (ETPs) moyennes mensuelles (Figure 11D) varient au cours de l'année selon un cycle saisonnier régulier et très marqué. La température moyenne mensuelle varie de 5,7 °C en janvier à 17.8 °C en août, la température moyenne annuelle est de 11.3 °C (Table 2). La variabilité interannuelle des moyennes mensuelles est relativement faible comparée à celle

des précipitations, l'écart-type variant entre 0.9 °C et 1.9 °C selon le mois, la variabilité interannuelle de la température moyenne étant de 0.4°C (Table 2). L'ETP moyenne mensuelle varie de 20 mm en janvier à 117 mm en août, l'ETP moyenne annuelle est de 753 mm (Table 2). La variabilité interannuelle des moyennes mensuelles est faible de même que celle des températures, l'écart-type variant entre 3 mm et 19 mm selon le mois, la variabilité interannuelle de l'ETP moyenne étant de 58 mm. (Table 2). Le climat de la zone d'étude est à la frontière entre un climat océanique franc et un climat océanique altéré (Daniel Joly et al., 2010).

Table 2. Moyennes mensuelles et annuelles ± écart-type de la température, des précipitations, de l'ETP et de la lame d'eau dans le bassin versant de l'Yvel.

Mois	Température	Précipitations	ETP	Lame d'eau
	°C	mm	mm	mm
10	12.3±1.4	89±40	44±5	5±5
11	8.6±1.4	96±46	25±4	16±17
12	6.1±1.9	99±48	20±3	42±33
1	5.7±1.6	92±50	21±3	62±43
2	5.9±1.6	69±39	29±3	45±36
3	7.7±1.1	63±41	50±7	39±25
4	9.8±1.3	66±43	70±13	22±15
5	13.2±0.9	63±27	92±11	15±11
6	16.3±1	45±25	110±19	6±5
7	17.8±1.3	52±23	117±15	3±3
8	17.5±1	54±32	100±15	1±2
9	15.2±1.2	54±33	76±11	1±1
Année	11.3±0.4	842±129	753±58	256±115

La variabilité saisonnière du débit est très marquée, les mois de décembre à mars sont les mois de hautes eaux pendant lesquels 73 % (188 mm) de la lame d'eau annuelle (256 mm) est observée. L'étiage est très marqué pendant les mois d'août et de septembre, avec des lames d'eau moyennes mensuelles de l'ordre de 1 mm. La reprise des écoulements a généralement lieu au mois d'octobre, ce qui marque le début de l'année hydrologique dans la zone d'étude. Le débit augmente rapidement jusqu'à atteindre un maximum en janvier et la décrue est lente. La variabilité interannuelle est très élevée que ce soit pour la lame d'eau annuelle (écart-type de 115 mm) ou les lames d'eau mensuelles. Cette variabilité interannuelle forte est principalement liée à la variabilité mensuelle et interannuelle des précipitations, étant donné que les variations interannuelles de température et d'ETP sont comparativement faibles. La variabilité mensuelle comme interannuelle du débit est caractéristique d'un faible apport d'eaux souterraines profondes à l'exutoire de la zone d'étude. La lame d'eau est relativement faible pour la région mais est cohérente avec la faible différence entre l'ETP (753 mm) et les précipitations (842 mm) moyennes annuelles.

5.2. Variabilité des températures et des précipitations moyennes mensuelles pendant la période d'échantillonnage (mars 2018 – juillet 2019)

5.2.1. Comparaison aux moyennes mensuelles (1998-2017)

Pour chaque mois entre mars 2018 et juillet 2019 (période de la campagne d'échantillonnage), la moyenne mensuelle des températures et des précipitations dans la zone d'étude a été comparée à la moyenne mensuelle sur la période 1998-2017 (Figure 12).

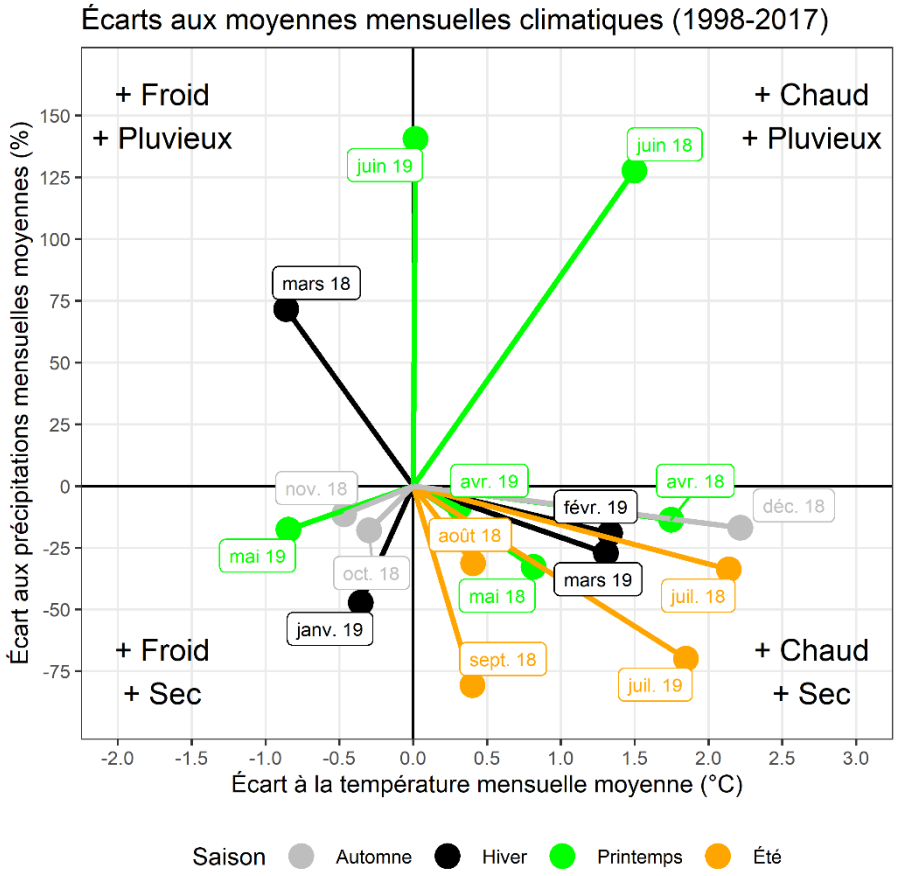


Figure 12. Écarts aux moyennes mensuelles climatiques (1998-2017) de la température et des précipitations pendant la période d'étude (mars 2018-juillet 2019)

Parmi les 17 mois de suivi, 14 ont été plus secs que la moyenne et 11 ont été plus chauds (sans compter juin 2019, très proche de la moyenne). Les mois de septembre 2018 et juillet 2019 ont été particulièrement secs avec des précipitations mensuelles d'environ 25% de la moyenne 1998-2017. Tous les mois de l'été 2018 ont été plus chauds et plus secs. Les mois de juin 2018 et 2019 ont pour leur part été très pluvieux avec des précipitations d'environ 225% de la moyenne long-terme. Les mois de juillet 2018 et 2019 mais aussi de décembre 2018 ont été particulièrement chauds avec des écarts approchant ou dépassant les 2°C à la moyenne 1998-2017. Un climat en général plus chaud et plus sec avec des extrêmes de températures et de précipitations plus marqués est prévu par les projections climatiques pour la région (Spinoni et al., 2018). Les précipitations et les températures moyennes mensuelles pendant la période d'échantillonnage ont été significativement différentes de la moyenne historique (1998-2017), mais seraient amené à être « normales » pour les années à venir.

5.2.2. Variabilité spatiale

Le climat influence les exports de C-N-P à l'échelle du bassin versant (Figure 14, Chapitre 1 Section 5.2). Pour chaque maille SAFRAN recoupant le site d'étude, les précipitations (Figure 13) et les températures moyennes mensuelles (Figure 14) ont été calculées. Pour chaque mois, la moyenne (m) des mailles (selon proportion dans la zone d'étude), l'écart-type (sd) et le coefficient de variation (CV = sd/m) entre les différentes mailles ont aussi été calculés (Figures 13 et 14). Le coefficient de variation est une métrique calculant l'homogénéité relative des précipitations et des températures dans la zone d'étude. Il varie entre 0.05 et 0.30 pour les précipitations mensuelles et 0.02 et 0.04 pour les températures. Les températures sont plus homogènes que les précipitations dans la zone d'étude. Les mois les plus pluvieux pendant la période d'échantillonnage (mars 2018, juin 2018 et 2019) ont un CV spatial faible (<0.1) tandis que les mois plus secs (juillet et septembre 2018) tendent à avoir un CV spatial plus élevé (≈0.3). Pendant la période mars 2018 – juillet 2019, le CV spatial moyen calculé sur les mailles SAFRAN était de 0.14 pour les précipitations et de 0.03 pour les températures. L'hypothèse d'homogénéité spatiale du climat à l'échelle du site d'étude est raisonnable mais pas exacte.

Afin d'évaluer l'homogénéité et la stabilité des conditions climatiques dans la zone d'étude pendant les différentes dates de prélèvements, les données horaires de précipitations pour les 3 stations météorologiques de la zone d'étude (Figure 10) sont reportées dans la Figure 15. Des précipitations significatives (> 1 $mm.h^{-1}$, total événement > 5mm) pendant la plage horaire de prélèvement ont eu lieu pour 3 dates (08/03/18, 18/12/18 et 11/06/19). Pour ces 3 dates, des prélèvements dans des têtes de bassin versant en crue tandis que d'autres étaient hors crue ont pu avoir lieu. Des événements pluvieux significatifs ont eu lieu la veille des campagnes d'échantillonnage du 05/06/2018, 05/03/2018, 04/12/2018, 11/06/2019 et 25/06/2019. Pour ces dates, les têtes de bassins versants étaient probablement en cours de décrue tandis que le cours d'eau principal, principalement à l'aval, était en crue du fait des temps dans de transit de l'eau dans le réseau hydrographique. La grande majorité des événements pluvieux étaient synchrones et de même ampleur dans la zone d'étude. Deux exceptions sont les événements du 05/06/2018 (plus marqué à Mauron, partie centrale de la zone d'étude) et du 11/06/2019 (plus marqué à Merdrignac, partie nord de la zone d'étude).

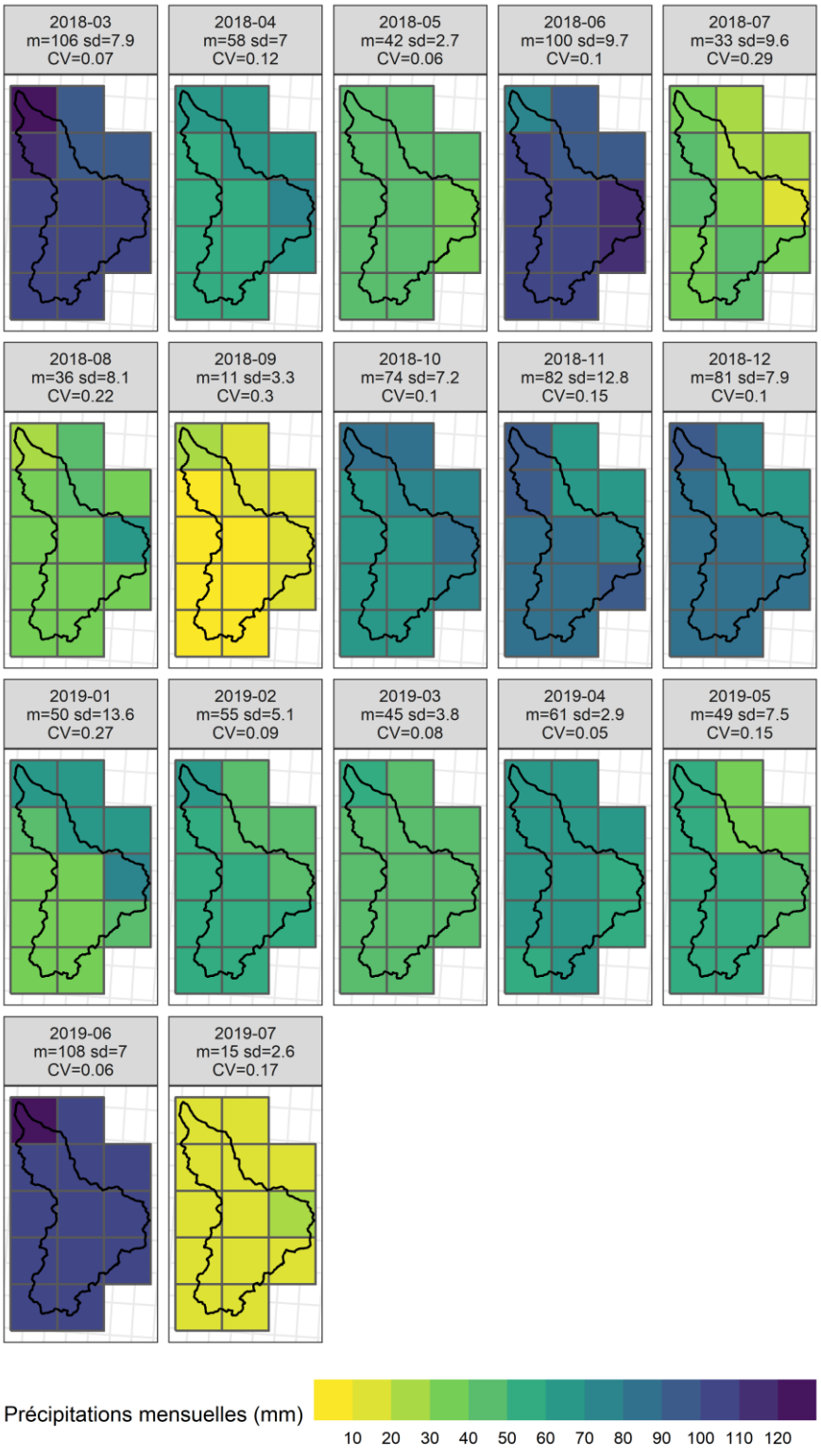


Figure 13. Précipitations mensuelles pendant les 17 mois de suivi à partir des données SAFRAN.

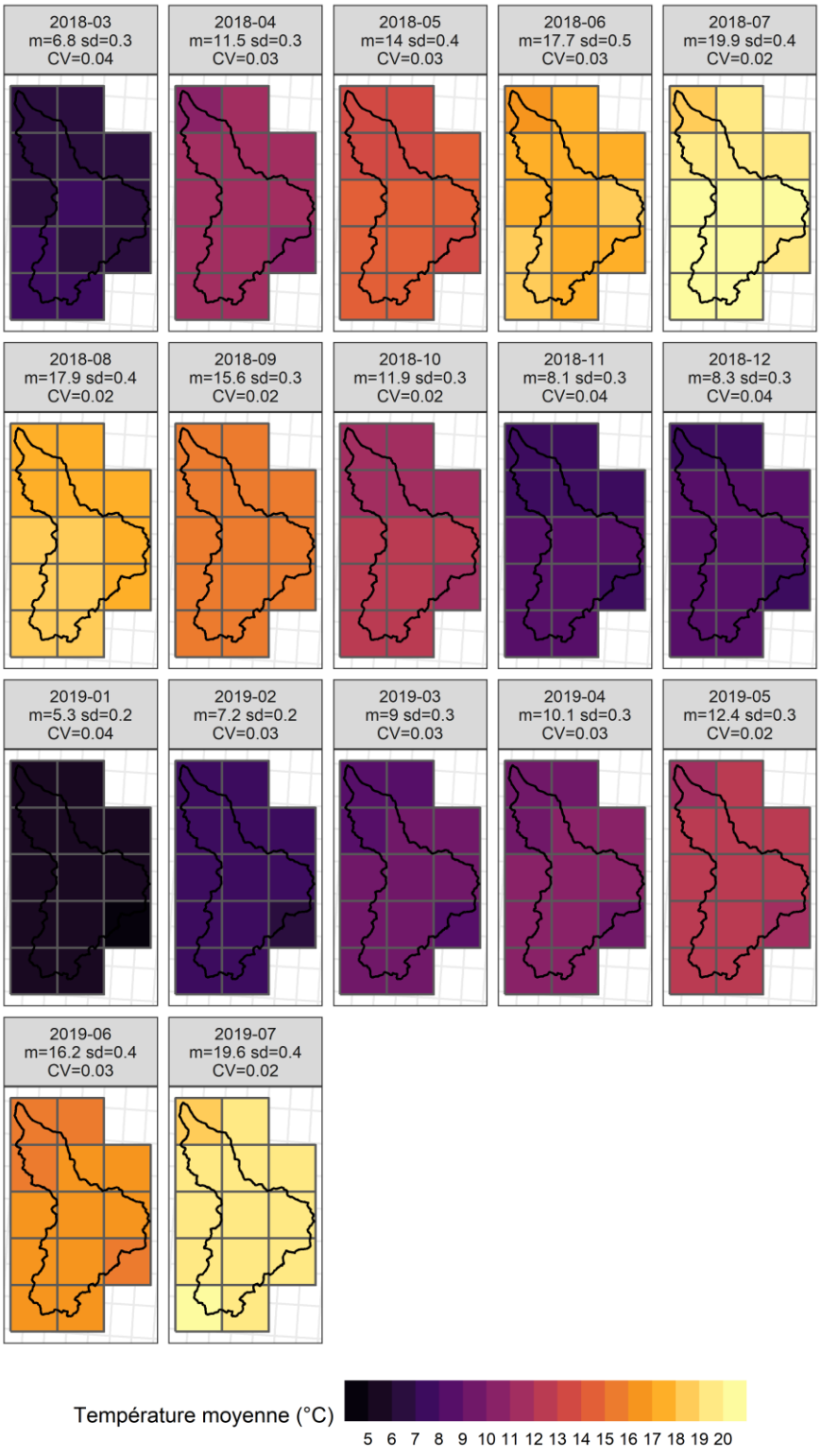


Figure 14. Températures moyennes mensuelles pendant les 17 mois de suivi à partir des données SAFRAN.

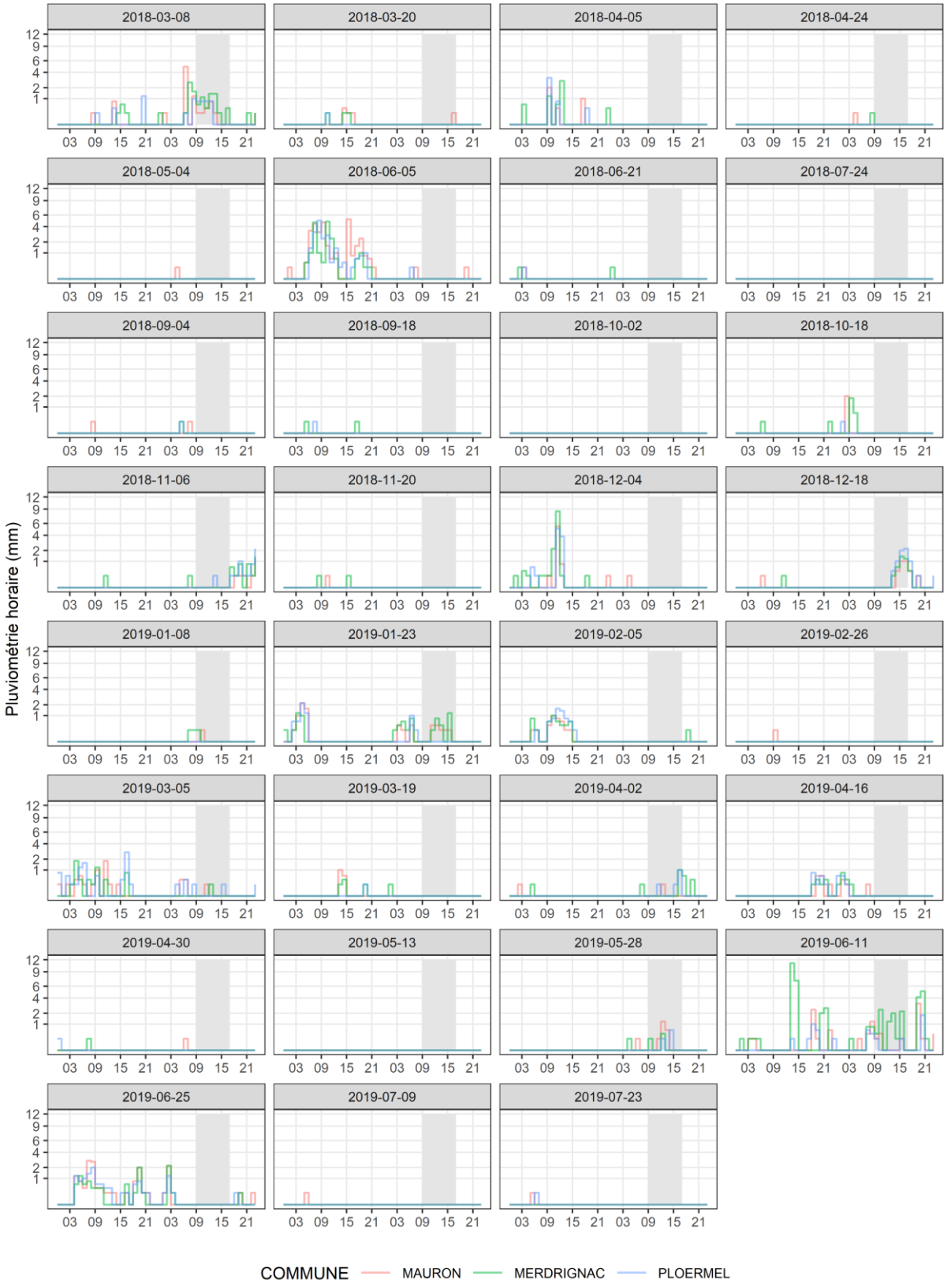


Figure 15. Précipitations horaires la veille et le jour de chaque échantillonnage dans les trois stations Météo France comprises dans le bassin versant de l'Yvel. Mauron se situe au centre de la zone d'étude tandis que Merdrignac se situe au Nord et Ploërmel au Sud. La zone grisée correspond à l'amplitude horaire de la collecte des échantillons d'eau.

6. Variabilité spatiale et temporelle des paramètres de qualité d'eau

Les paramètres relatifs aux exports de C-N-P mesurés pour chaque échantillon d'eau collecté (n=882) pendant la période d'étude sont : Carbone Inorganique Dissout (DIC), Carbone Organique Dissout (DOC), Nitrate (NO_3^-), Nitrite (NO_2^-), Phosphore Total (TP), Phosphore Dissout Total (TDP), Phosphore Soluble Réactif (SRP). Le Phosphore Particulaire (PP) a été obtenu par différence entre le TP et le TDP. D'autres paramètres physico-chimiques de qualité de l'eau ont aussi été mesurés : le pH, la Conductivité Electrique (EC), la concentration en dioxygène (O_2), l'absorbance ultraviolet spécifique à 254 nm ($SUVA_{254nm}$) et les concentrations en ions Fluorure (F^-), Chlorure (Cl^-), Sulfates (SO_4^{2-}) et Bromure (Br^-). Un total de 16 paramètres a donc été mesuré sur chaque échantillon d'eau prélevé. Les méthodes analytiques utilisées sont détaillées dans le Chapitre 3 (Section 2.1).

Les concentrations varient dans l'espace plus amplement dans les têtes de bassin versant (<15 km^2) (Figures 16 et 17) que dans les sous bassins versants plus grands de la zone d'étude, conformément à ce qui été attendu (Chapitre 1, Section 4.2). Quelques exceptions à ce motif général pour le SRP, Cl^- ou EC sont observées, principalement à basses eaux. Les fortes variations spatiales observées dans des sous bassin versants >15km^2 pour ces paramètres sont dues à l'influence des STEPs. Cette variabilité spatiale et temporelle des exports est plus longuement commentée et mise en relation dans le Chapitre 3. Dans le Chapitre 4, cette variabilité spatiale est en partie expliquée par la composition du paysage et son organisation spatiale.

Généralement, la moyenne des concentrations des têtes de bassin versant est proche de celle de l'exutoire pour tous les paramètres de qualité d'eau. (Figures 16 et 17). Cette observation est un indice du fait que notre stratégie d'échantillonnage a bien permis de capter de manière représentative la variabilité spatiale des flux de C-N-P issus des têtes de bassins versants. A basses eaux et pour plusieurs paramètres, des motifs de rétention apparente (la concentration diminue des têtes de bassin versants vers l'exutoire de méso échelle, NO_3^- et SRP) ou de production apparente (la concentration augmente des têtes de bassin versants vers l'exutoire de méso échelle, NO_2^-, DIC et DOC) dans le réseau hydrographique sont observés. L'étude de ces effets dans le réseau hydrographique est l'objet du Chapitre 5.

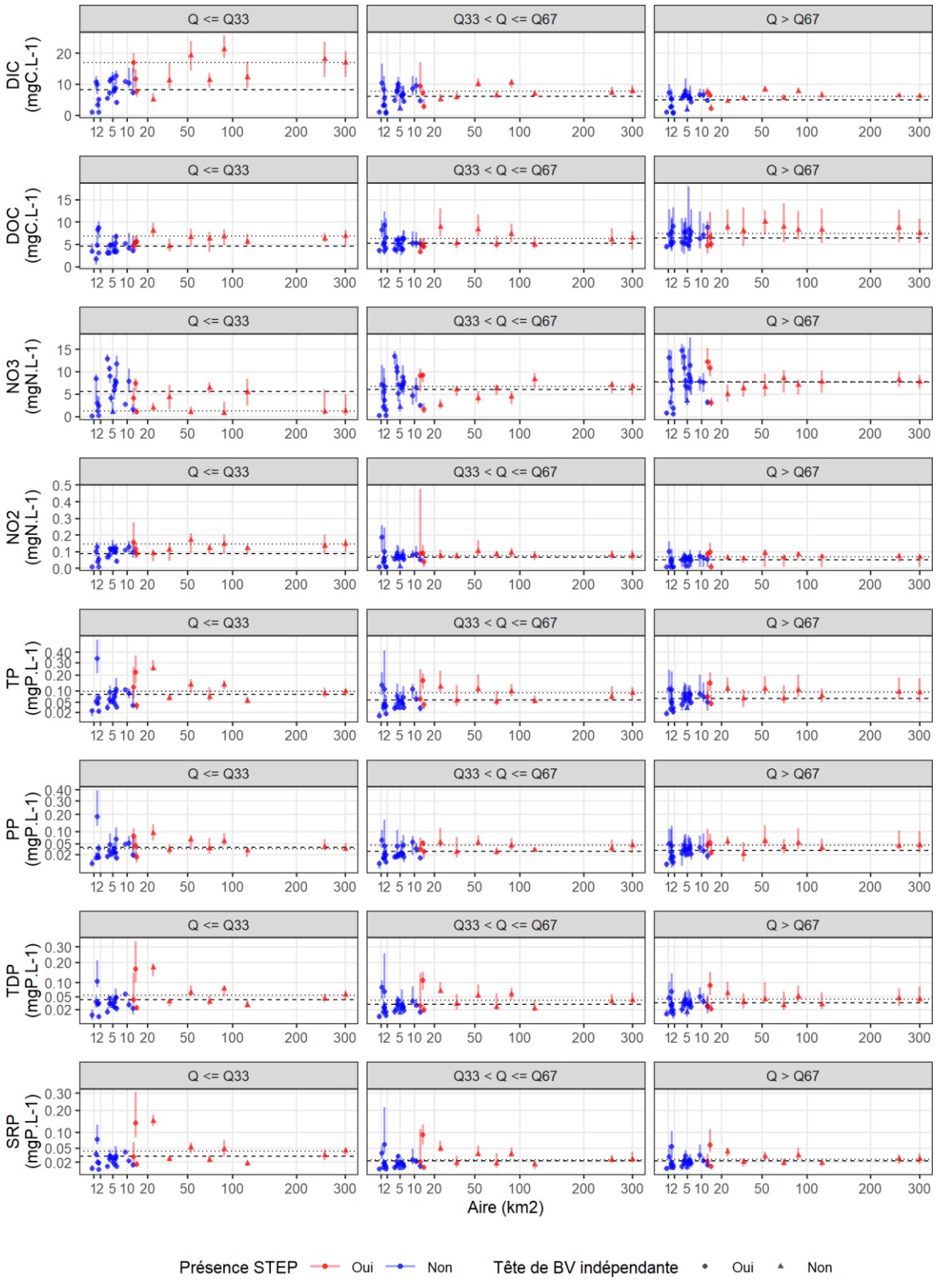


Figure 16. Variabilité spatiale des exports de C-N-P en fonction des terciles du débit long-terme (1988-2017) à l'exutoire du site d'étude. La ligne en pointillés indique la valeur de la concentration à l'exutoire. La ligne en traits interrompus indique la moyenne des concentrations dans les têtes de bassin versant indépendantes. Les formes (ronds et triangles) indiquent la médiane des concentrations pour chaque point de collecte et les barres verticales indiquent le 1er et le 9ème décile.

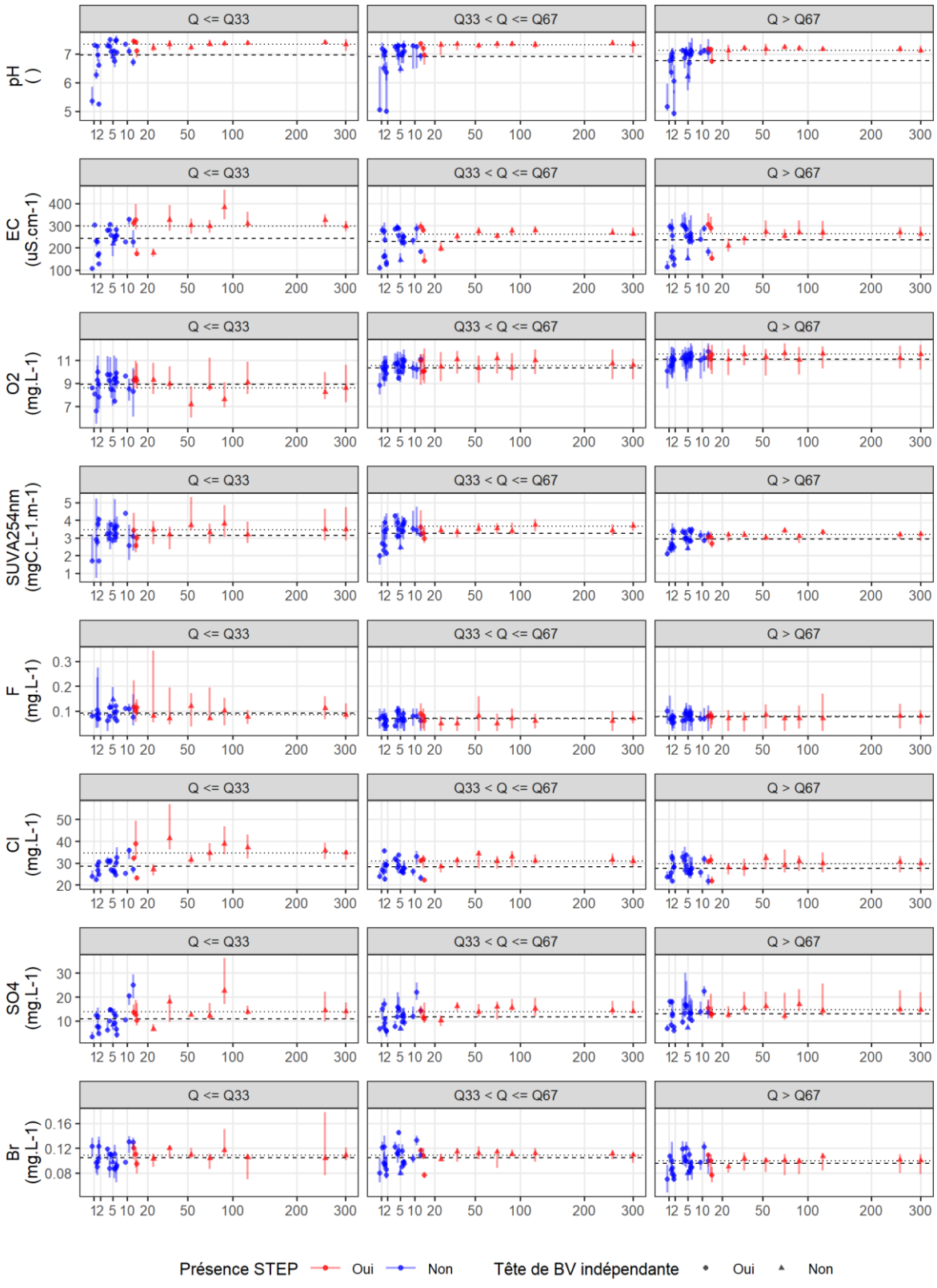


Figure 17. Variabilité spatiale de paramètres physico-chimiques de la qualité de l'eau en fonction des terciles du débit long-terme (1988-2017) à l'exutoire du site d'étude. La ligne en pointillés indique la valeur de la concentration à l'exutoire. La ligne en traits interrompus indique la moyenne des concentrations dans les têtes de bassin versant indépendantes. Les formes (ronds et triangles) indiquent la médiane des concentrations pour chaque point de collecte et les barres verticales indiquent le 1er et le 9ème décile.

Chapitre 3: Persistance spatiale de la hiérarchie des exports et variabilité spatio-temporelle dans les bassins versants agricoles

Ce chapitre, dont-je je suis co 1er auteur, a fait l'objet d'une publication : **S. Gu**, **A. Casquin**, R. Dupas, B. W. Abbott, P. Petitjean, P. Durand, G. Gruau. **Spatial Stability of Water Chemistry Patterns in Agricultural Catchments associated with Spatiotemporal Variability**. WRR 2021.doi: 10.1029/2020WR029053

Résumé

La protection de la ressource en eau à l'échelle du bassin versant est rendue difficile par la grande variabilité spatio-temporelle de la chimie de l'eau. Par conséquent, la détermination des sources de polluants nécessite des stratégies de surveillance coûteuses pour diagnostiquer les causes et proposer des solutions de gestion. Cependant, des études récentes ont montré que les motifs spatiaux de la chimie de l'eau peuvent être stables à l'échelle des bassins versants, permettant potentiellement d'identifier les sous bassins versants « sources » et « puits » en quelques campagnes d'échantillonnage. Ici, nous avons testé une nouvelle méthode pour quantifier la stabilité spatiale (ou persistance spatiale) avec des données provenant d'échantillonnages synoptiques dans 22 têtes de bassin versant incluses dans un bassin versant de méso-échelle de 375 km^2 dans l'ouest de la France (mars 2018 - juillet 2019). Cette nouvelle méthode de quantification de la stabilité (syn. : persistance) spatiale (SP) de la chimie de l'eau réduit la dépendance à l'égard de mesures à long terme telles que les concentrations pondérées par le débit, qui peuvent être incertaines. Nous avons appliqué la méthode à 16 paramètres de qualité de l'eau pertinents sur le plan écologique (phosphore réactif soluble, nitrate, carbone organique dissout, etc.). Nous avons constaté qu'un seul échantillonnage expliquait en moyenne 68 % de la variabilité spatiale de la chimie de l'eau pendant la période d'étude. Pour la plupart des paramètres, la SP était plus élevée pendant la période de hautes eaux hivernale, mais plus faible et plus variable pendant la période de basses eaux estivale. Nous avons constaté que la SP dépendait du ratio entre les coefficients de variation temporels et spatiaux (variance expliquée : 70 %) plutôt que de la synchronie temporelle entre les sous-bassins versants (variance expliquée : 4 %). Ces résultats montrent que dans ces bassins versants au climat tempéré, un échantillonnage synoptique pendant la période de hautes eaux hivernale permet d'identifier efficacement les sous bassins « source » et « puits », alors que davantage d'échantillonnages sont nécessaires pour évaluer les conditions écologiques en période de basses eaux.

Abstract

Protecting water quality at catchment scales is complicated by the high spatiotemporal variability in water chemistry. Consequently, determining pollutant sources requires costly monitoring strategies to diagnose causes and guide management solutions. However, recent studies have shown that spatial patterns in water chemistry can be persistent at catchment scales, potentially allowing identification of pollution sources and sinks with just a few sampling campaigns. Here, we tested a new method to quantify spatial persistence (SP) of water chemistry patterns with data from synoptic samplings in 22 headwater subcatchments within a 375 km2 catchment in western France (March 2018 - July 2019). This new method to quantify SP reduces dependence on long-term metrics such as flow-weighted concentrations, which are usually uncertain or unavailable. We applied the method to 16 ecologically relevant water quality parameters, including soluble reactive phosphorus, nitrate, and dissolved organic carbon. The results showed an average SP of 0.68 among parameters during the study period. For most parameters, SP was higher during the high-flow winter period but lower and more variable during the low-flow summer period. We found that the SP ultimately depended on the ratio between the temporal and spatial coefficients of variation (variance explained: 70%) rather than the temporal synchrony among subcatchments (variance explained: 4%). These results demonstrate that in these temperate catchments, synoptic sampling during the high-flow winter period allows efficient identification of source and sink subcatchments, while more frequent samplings are needed to characterize ecological conditions at low flow.

Key Points:

- We found high spatial persistence of water chemistry, despite high spatiotemporal variability in water chemistry
- Spatial persistence of water chemistry is primarily determined by the ratio between spatial and temporal variability
- A single synoptic sampling during the high-flow season allows efficient identification of source and sink subcatchments

1 Introduction

Despite decades of research and changes to management, degrading water quality is still one of the most urgent issues for human society in the 21st century (Vörösmarty et al., 2010; Sutton et al., 2011; UNICEF, 2019). Water pollution causes approximately two million deaths each year, and excess nutrients cause eutrophication in more than 50% of global freshwater and estuarine water bodies (Conley et al., 2009; Matthews, 2014; Le Moal et al., 2018). Human activities, such as agriculture, urbanization, and disturbance of natural ecosystems can deliver excess nutrients to aquatic ecosystems, triggering eutrophication (Withers et al., 2014a; Jenny et al., 2016; Van Meter et al., 2017; Bol et al., 2018). The harmful algae blooms and dead zones associated with eutrophication degrade human health, water supply, and recreational uses (Conley et al., 2009; Ward et al., 2018). These anthropogenic pressures on aquatic ecosystems are predicted to intensify through the middle of the century because of population growth, increasing food demand (particularly meat and dairy), and climate change (Seitzinger et al., 2010; Ibarrola-Rivas et al., 2017; Sinha et al., 2019; Frei et al., 2020). In response, national and international agencies worldwide have made substantial investments to establish water quality monitoring networks to identify pollution sources, and implement management measures that reduce pollutant losses from land to water at field to catchment scales (Hering et al., 2010; Skeffington et al., 2015; Wurtsbaugh et al., 2019).

Water flow and chemistry are highly variable in space and time, creating a substantial challenge to representative monitoring and robust prediction of water quality in complex freshwater landscapes (Guo et al., 2018; Lintern, et al., 2018; Alilou et al., 2019; Mentzafou et al., 2019). This inability to reliably measure or infer water quality has contributed to mixed results of water quality interventions (Jenny et al., 2016; Abbott et al., 2018a; Kleinman et al., 2019). Current monitoring approaches face two competing challenges: the headwater conundrum and the sampling frequency conundrum (Johnes, 2007; Cassidy and Jordan, 2011; Lloyd et al., 2015; Skeffington et al., 2015; Abbott et al., 2018a).

The headwater conundrum refers to the fact that current monitoring networks are mostly implemented in medium-to-large rivers, while most of the nutrient fluxes enter the watercourses from headwater catchments (< 50 km^2) (Skeffington et al., 2015; Helton et al., 2018). Unlike the catchments larger than 100 km2, where riverine nutrient fluxes are strongly associated with the percentage of agricultural land use (Jordan et al., 1997; Strayer et al., 2003), nutrient fluxes in smaller catchments vary widely despite similar land use (Lefebvre et al., 2007; Schilling et al., 2013; Abbott et al., 2018a; Bol et al., 2018; Casquin et al., 2020). This relationship breakdown between nutrient flux and catchment characteristics emphasizes the need to better understand the nutrient sources, sinks, and pathways in headwater catchments, in which more than 90% of global stream length occurs (Bishop et al., 2008; Downing, 2012). At the same time, the sheer number of headwater streams makes continuous

monitoring impractical, limiting the identification of nutrient sources at the scale where preventive actions could be most effective and tractable (Thomas et al., 2016; Abbott et al., 2018a; Dupas et al., 2018).

The sampling frequency conundrum results from temporal variability in riverine water chemistry on event, seasonal, and interannual timescales (Abbott et al., 2018a; Zarnetske et al., 2018). A significant share of the annual flux can be transported during just a few storm events, especially for phosphorus (P) and carbon (Johnes, 2007; Cassidy and Jordan, 2011; Kirchner and Neal, 2013; Lloyd et al., 2015; Shogren et al., 2020). Though there are fewer observations from small streams due to the headwater conundrum, variability in water chemistry may be even greater in “flashy” headwaters compared to mesoscale rivers (Abbott et al., 2018a). To reveal nutrient dynamics and identify their potential sources within catchments, current monitoring networks conduct temporally intensive or sometimes nearly continuous sampling at selected locations (Bowes et al., 2015; Rode et al., 2016; Bieroza et al., 2018; Fovet et al., 2018; Yang et al., 2018). However, high-frequency sensors are often too expensive to be widely deployed, especially in developing countries where degraded water quality is most directly impacting public health (Crocker and Bartram, 2014; Landrigan et al., 2017).

This vision is nevertheless changing. Informed by landscape ecology and catchment hydrology, recent studies (Abbott et al., 2018a; Dupas et al., 2019; Shogren et al., 2019; Frei et al., 2020; Weller and Jordon, 2020) quantified the spatiotemporal variability of water chemistry in headwater stream networks by infrequent synoptic sampling and found that the spatial patterns of the stream water chemistry were unexpectedly persistent on seasonal to decadal timescales (Abbott et al., 2018a; Dupas et al., 2019; Shogren et al., 2019). If this spatial persistence (SP) of water chemistry patterns through time is widespread, it could resolve the monitoring conundrums described above by allowing reliable characterization of nutrient concentrations or even fluxes with infrequent synoptic sampling. SP results from the interaction between the spatial variability of water chemistry among sites and the degree and synchronicity of temporal variations of water chemistry at each site. On the French national scale, for example, a single sampling was found to capture 88% of the spatial variability of NO_3^- across ecoregions with different climate and land-use conditions (Dupas et al., 2019).

While SP of water chemistry could provide a shortcut to effective water-quality diagnoses, the current method to calculate SP requires more data than is available in many areas of the world (Bogena et al., 2018; Abbott et al., 2018a). SP is typically calculated from Spearman’s rank correlations between concentrations of individual sampling dates and long-term concentration metrics such as the flow-weighted mean concentration, flux, or various quantiles (Abbott et al., 2018a; Dupas et al., 2019). For catchments with only infrequent observations, the calculations of these long-term metrics introduce substantial uncertainty. In this context, we developed a new method to calculate the SP in water chemistry, by pair-wise Spearman rank correlations

among sampling dates. If robust, this approach could lead to more efficient and widely applicable monitoring approaches for quantifying and regulating water quality across spatial scales. We demonstrated this new method in an intensively cultivated mesoscale catchment (Yvel catchment, 375 km^2) located in Brittany (western France), where we conducted repeated synoptic sampling of headwater subcatchments across flow conditions and seasons, with the main objectives to assess the seasonal variations in SP of water chemistry and to verify its controlling factors.

2 Materials and Methods

2.1 Site description and hydrochemical monitoring

The Yvel catchment (375 km^2) is drained by a 5th order river that discharges into the "Lac au Duc", a 3 million m^3 recreational and drinking water reservoir suffering from cyanobacteria blooms since the 1970s (ODEM, 2012). The mean discharge at the outlet of the catchment ranges from 0.52 L s^{-1} km^{-2} in August to 18.67 L s^{-1} km^{-2} in February. The climate is temperate oceanic with the average temperature ranging from 7.1°C in November and March to 17.1°C in July and September, and a mean annual precipitation averaging 777 mm of which approximately 50% falls between November and March (1998-2017). The catchment has shallow soils, with 70% of the catchment having soils less than 70 cm deep and the remaining 30% less than 1 m. Soils are luvisols in the north and brown soils in the rest of the catchment. The land use consists of 54% arable fields (maize and winter cereals), 21% grassland (mostly leys in rotation), 18% forest, and 6% urban area. A more detailed catchment description can be found in Casquin et al., (2020).

We conducted repeated synoptic sampling from March 2018 to July 2019 approximately every 2 weeks (31 sampling dates in total) in 22 selected headwater subcatchments within the Yvel catchment (**Figure 1**). The 31 sampling dates covered all ten deciles of long-term discharge (1998-2017), i.e. they captured the full range of water flow in the Yvel catchment. The 22 subcatchments were selected based on stream order (1-3), size (0.8 – 14.2 km^2), accessibility, and representativeness of soil type/land use/topography in the whole Yvel catchment. These 22 subcatchments represented 33.5% of the whole catchment area (See **Table S1** for the detailed land use, soil properties, and topographic information).

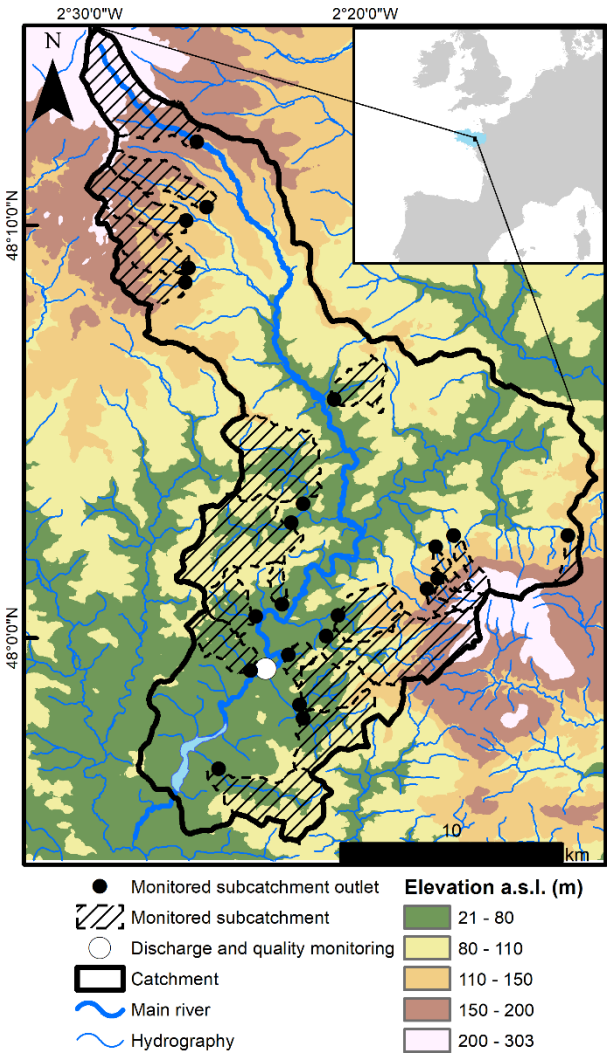


Figure 1. Hydrographic network and sampling points in the Yvel catchment. Hatched areas show the monitored headwater subcatchments. Discharge was measured at the white dot, near the Yvel catchment outlet.

Water samples were collected with a PVC cup equipped with a long aluminum handle during high flows and with 50 ml syringes when the water level was low. We were careful to avoid artificial resuspension of river sediments during sampling. We selected sampling locations that were immediately upstream of roads and bridges and allowed access to the sites. We measured 16 common and ecologically relevant water quality parameters for all water samples, including different forms of P (soluble reactive phosphorus [SRP], total dissolved phosphorus [TDP], total phosphorus [TP], and particulate phosphorus [PP]), C species (dissolved organic carbon [DOC], dissolved inorganic carbon [DIC]), anions (NO_3^-, NO_2^-, F^-, Br^-, Cl^-, SO_4^{2-}), physicochemical parameters measured with in-situ sensors (pH, dissolved O_2, conductivity), and specific ultraviolet absorbance at 254 nm ($SUVA_{254}$). All water samples were filtered on site after sampling, using cellulose acetate filters of 0.45 µm pore size for SRP and TDP, and 0.20 µm pore size for C, anions, and $SUVA_{254}$ analyses, respectively. All filters were rinsed with 20 ml deionized water in the laboratory prior to use. An unfiltered subsample was collected for the analysis of TP. All samples were transported to the laboratory in a cooler and then refrigerated at 4°C until analysis within 1 week.

SRP was determined colorimetrically by direct reaction with ammonium molybdate (Murphy and Riley, 1962). The same method was used for TDP and TP but after digestion in acidic potassium persulfate. The precision of SRP, TDP, and TP measurements was ±4, ±13, ±13 μg l^{-1}, respectively. PP was calculated as TP minus TDP. DOC and DIC were analyzed with a total organic C analyzer (Shimadzu TOC-5050A; precision ±5%). $SUVA_{254}$ values were calculated by dividing ultraviolet absorbance at 254 nm with the DOC concentration. Ultraviolet absorbance was measured with a Lambda 25 (PerkinElmer) spectrophotometer using deionized water as a blank. Anions were quantified by ion chromatography (DionexTMDX 100; precision ±2.5%). Dissolved O_2, pH, and conductivity were measured in situ by portable multiparameter probes (Multi 3430 SET F). Concentrations for most parameters were above their quantification limits during most sampling dates (**Figure S1**), except for NO_2^-, whose concentrations were below the detection limit in approximately 25% of all nitrite samples. We assigned the value of half the limit of nitrite quantification (0.0076 mg l^{-1} in N) for those samples.

2.2 Estimation of water quality metrics

The SP metric indicates the persistence of the water chemistry pattern (i.e. relative spatial differences) through time. It is commonly calculated with the Spearman's rank correlations between concentrations of individual sampling dates and long-term concentration metrics, which can introduce uncertainty in the estimation (Abbott et al., 2018a; Cassidy and Jordan, 2011; Dupas et al., 2019). To reduce the dependence on uncertain and often unavailable estimates of long-term metrics, we quantified SP by comparing the concentration rank of an individual sampling date with the concentration ranks of the other 30 sampling dates using Spearman's rank correlation and then used the median value of the 30 correlation coefficients as the SP of this individual sampling date, as follows:

$$\mathrm{SP}_{\mathrm{pairs}} = \mathrm{median}\{rcorr(C_t, C_{t_i \neq t})\} \quad (1)$$

where the SP_{pairs} at an individual sampling date (t) is the median value of the Spearman's rank correlation coefficient (rcorr) between the concentrations of subcatchments at this sampling date (C_t) and the concentrations of the other 30 sampling dates ($C_{t_i \neq t}$).

An SP value of 1 indicates that the sampling date perfectly predicts the relative water chemistry across all sites for at least half of the whole monitoring period. A detailed time series of SP provides useful information about when synoptic sampling better represents the annual or long-term water quality at the catchment scale.

At a mathematical level, three non-exclusive factors contribute to the SP of water chemistry: the spatial and temporal variance of water chemistry and the temporal synchrony of water chemistry among subcatchments (**Figure 2**). We quantified the spatial variability of water chemistry as the coefficient of variation (CV) of water chemistry at each date (hereafter referred to as Spatial CV):

$$\text{Spatial CV} = \frac{\sigma_t}{\mu_t} \quad (2)$$

where t is the sampling date, σ the standard deviation, and μ the mean of concentrations at this date for all the sites.

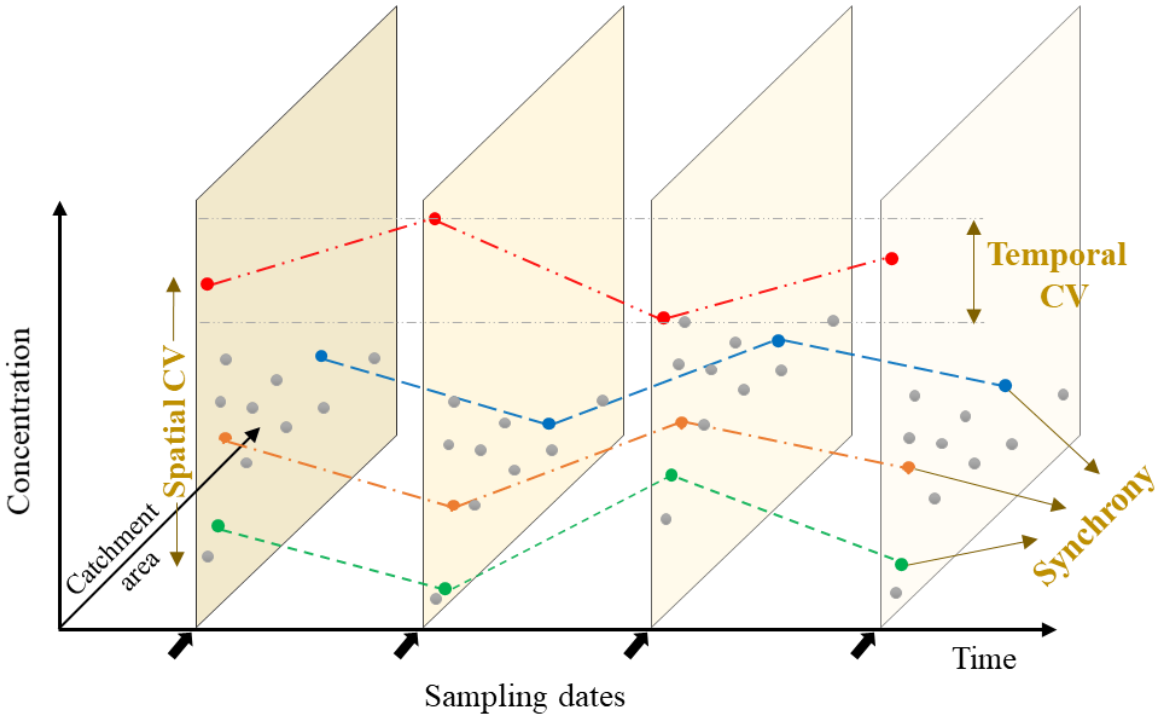


Figure 2. Conceptual diagram of how water chemistry could vary through space and time. Each plane represents an individual sampling date. Dots on the plane represent the sampling sites, which have a variety of catchment areas and solute concentrations. Colored dots linked by lines represent the concentration time-series for a specific sampling site. High spatial persistence of water chemistry could result from a much higher spatial CV than the temporal CV, or from high temporal synchrony among subcatchments (i.e. concentrations move up and down synchronously). The diagram was inspired by Hammond and Kolasa (2014).

We quantified the temporal variability of water chemistry as the CV of water chemistry at each site (hereafter referred to as Temporal CV):

$$\text{Temporal CV} = \frac{\sigma_s}{\mu_s} \quad (3)$$

where s is the sampling site, σ the standard deviation, and μ the mean of concentrations at this site for all the dates.

The temporal synchrony quantifies the similarity of subcatchments in response to changes in factors controlling stream water chemistry. We quantified the temporal synchrony among subcatchments for each parameter at each site with Spearman's rank correlations between time series from pairs of subcatchments (22^2 pairs):

$$\text{Temporal synchrony} = \text{median}\{rcorr(C_s, C_{s_i})\} \quad (4)$$

where temporal synchrony of an individual site (s) is the median of the Spearman's rank correlation (rcorr) coefficients between set of concentrations at this site and all the 22 subcatchments (s_i).

For a given water quality parameter, spatial CV and SP_{pairs} were determined for each date while temporal CV and synchrony were determined for each site (**Figure 2** and Eqs. 1-4).

High SP of water chemistry could result from a much higher spatial CV among multiple sampling sites relative to the temporal CV of those sites (Hammond and Kolasa, 2014; McGuire et al., 2014; Botter et al., 2020). In this case, the curves representing time-series of concentrations cross less and the relative rank of concentrations would be preserved through time (**Figure 2**). High SP could also derive from high temporal synchrony among sampling sites. When water chemistry changes synchronously, the relative rank of concentrations would be more resilient to temporal concentration variations because concentrations move up and down together (Erlandsson et al., 2008; Abbott et al., 2018a; Dupas et al., 2019).

2.3 Statistical analysis

Following equations 1 and 2, we quantified the SP_{pairs} and spatial CV for each sampling date for each parameter. We plotted SP_{pairs} against time to reveal its seasonal variation (section 3.1).

We also calculated the SP by the original method (SP_{FWC}, Abbott et al., 2018a), and made comparison with the SP_{pairs} from the new method (section 3.1).

The SP_{FWC} is calculated as follows:

$$\mathrm{SP_{FWC}} = rcorr(C_t, FWC) \quad (5)$$

where the SP_{FWC} at an individual sampling date (t) is the Spearman's rank correlation coefficient (rcorr) between the concentrations of subcatchments at this sampling date (C_t) and the flow-weighted mean concentrations (FWC) across the whole monitoring period.

The FWC is calculated as follows:

$$\mathrm{FWC} = \frac{\sum_t C_t * Q_t}{\sum_t Q_t} \quad (6)$$

where C is the concentration and Q the discharge at the catchment outlet at the sampling date (t).

We correlated the FWC for each parameter at each subcatchments with the subcatchment characteristics (land use, topography, soil properties, etc), to identify potential landscape drivers of the stream water chemistry (section 3.2).

We calculated the mean values of SP_{pairs}, spatial CV, temporal CV, and temporal synchrony for each parameter and computed pairwise correlations to identify linkages among those parameters. Finally, we used a multiple linear regression (MLR) model to explain the direct influence of spatial and temporal CV and temporal synchrony on SP_{pairs} (section 3.3).

All statistical analyses were performed with R version 3.6.1 (R Core Team, 2019). Correlations were considered significant at a confidence level of 0.05. We used the Akaike information

criterion (AIC) to select the variables to be included in the final model, the model having the lowest AIC being the best model.

3 Results

3.1 Variations of spatial persistence across seasons and flow conditions

The SP_{pairs} was high for most parameters with values ranging from 0.60 to 0.90 for most sampling dates (**Figures 3, S2**), despite large changes in concentration during the studied period (**Figure S1**). DOC, F^-, O_2, and $SUVA_{254}$ had relatively low and variable SP_{pairs}, with average values between 0.40-0.52 as compared with 0.63-0.86 for the other parameters (**Table 1**). SP_{pairs} was lower in the summer dry season than in the winter wet season when SP_{pairs} was consistently high. This strong seasonality of SP_{pairs} was true for most parameters, except F^- and O_2 whose SP_{pairs} showed no seasonal signal during the study period. This seasonality of SP_{pairs} was more pronounced for DOC than other parameters (**Figures 3, S2**).

Table 1. Mean (standard deviation) of spatial persistence (SP_{pairs}) and spatial CV (SCV) (mean of all dates), and of temporal CV (TCV) and temporal synchrony (Syn) (mean of all sites) for each parameter. SP_{FWC} is the SP calculated from flow-weighted mean concentration.

	SP_{pairs}	SCV	TCV	Syn	TCV/SCV	SP_{FWC}
TDP	0.71 (0.11)	0.79 (0.35)	0.47 (0.14)	0.59 (0.10)	0.60	0.78 (0.18)
SRP	0.74 (0.11)	0.85 (0.41)	0.40 (0.20)	0.64 (0.13)	0.47	0.82 (0.15)
DOC	0.46 (0.17)	0.34 (0.08)	0.39 (0.12)	0.59 (0.11)	1.13	0.58 (0.33)
NO_3^-	0.80 (0.10)	0.64 (0.11)	0.41 (0.19)	0.60 (0.17)	0.64	0.83 (0.17)
TP	0.76 (0.11)	0.67 (0.24)	0.51 (0.14)	0.59 (0.12)	0.76	0.81 (0.14)
PP	0.63 (0.14)	0.76 (0.20)	0.77 (0.25)	0.38 (0.09)	1.01	0.73 (0.19)
DIC	0.79 (0.10)	0.47 (0.06)	0.37 (0.21)	0.64 (0.16)	0.78	0.85 (0.15)
NO_2^-	0.78 (0.12)	0.55 (0.27)	0.53 (0.28)	0.70 (0.17)	0.98	0.83 (0.17)
F^-	0.43 (0.18)	0.40 (0.21)	0.52 (0.23)	0.57 (0.06)	1.30	0.60 (0.25)
Br^-	0.71 (0.16)	0.16 (0.03)	0.14 (0.05)	0.57 (0.15)	0.85	0.78 (0.22)
Cl^-	0.80 (0.09)	0.15 (0.04)	0.09 (0.03)	0.53 (0.15)	0.60	0.85 (0.12)
SO_4^{2-}	0.76 (0.16)	0.38 (0.08)	0.27 (0.10)	0.66 (0.17)	0.70	0.82 (0.17)
pH	0.68 (0.23)	0.08 (0.02)	0.05 (0.03)	0.33 (0.24)	0.57	0.69 (0.20)
O_2	0.40 (0.11)	0.07 (0.04)	0.11 (0.03)	0.90 (0.07)	1.56	0.58 (0.21)
Cond.	0.86 (0.16)	0.27 (0.04)	0.13 (0.05)	0.46 (0.13)	0.50	0.87 (0.17)
$SUVA_{254}$	0.52 (0.23)	0.19 (0.05)	0.16 (0.06)	0.46 (0.27)	0.87	0.66 (0.29)
mean (sd)	0.68 (0.15)	0.42 (0.26)	0.33 (0.21)	0.58 (0.13)	0.83 (0.30)	0.76 (0.10)

The seasonality in SP_{FWC} was similar as for SP_{pairs}, but was higher in the wet season when most values ranged between 0.7-1.0 and decreased more rapidly in the dry season than SP_{pairs} (**Figure S3**). This difference was further confirmed by the higher mean values and standard deviations of SP_{FWC} than SP_{pairs} for most parameters (**Table 1, Figure S4**). SP_{pairs} was strongly correlated with SP_{FWC} for all parameters, with Pearson correlation coefficients ranging between 0.69-0.98 (**Figure S5**).

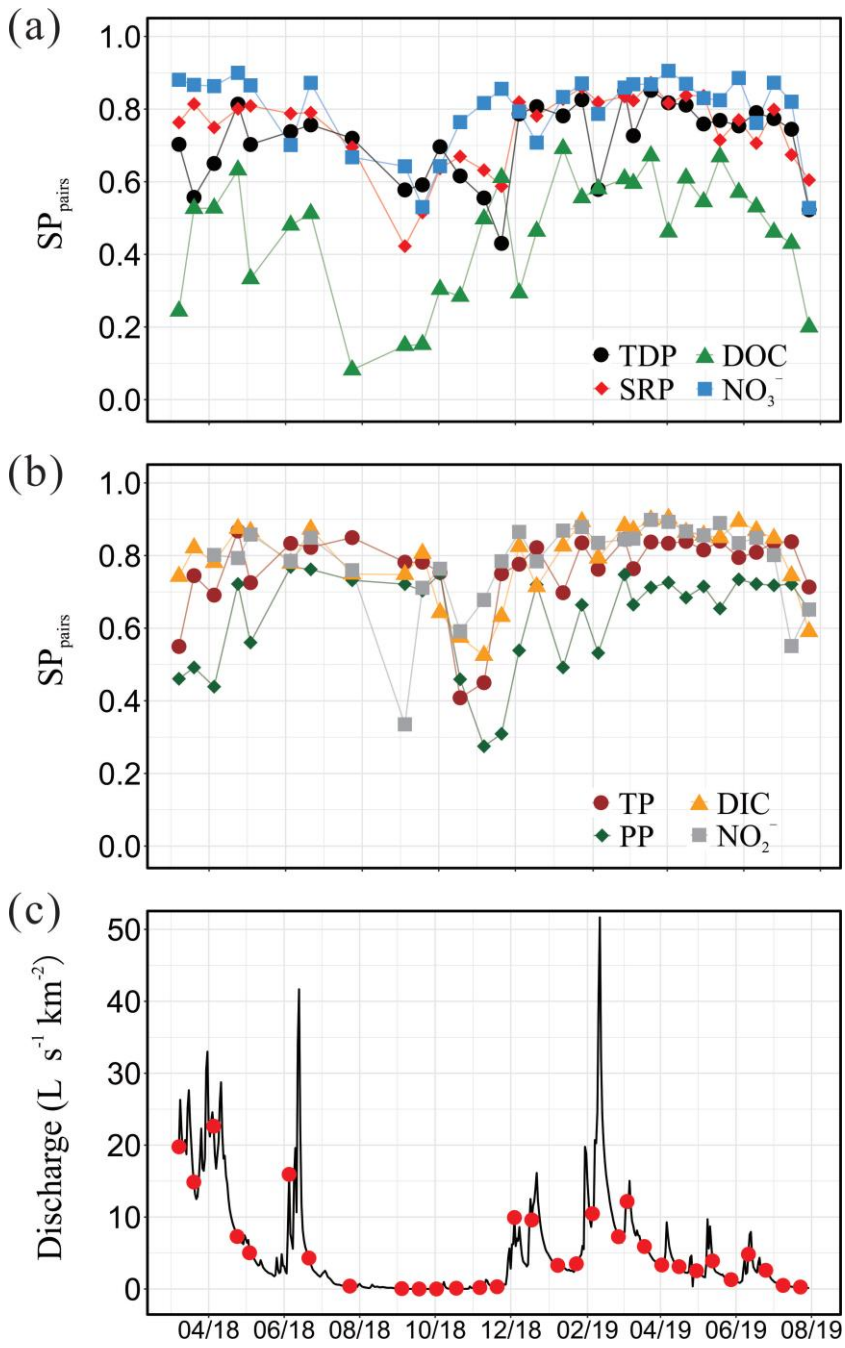


Figure 3. Time series of the spatial persistence (SS_{pairs}) for (a) total dissolved P (TDP), soluble reactive P (SRP), dissolved organic C (DOC), nitrate (NO_3^-), and (b) total P (TP), particulate P (PP), dissolved inorganic C (DIC), and nitrite (NO_2^-). (c) Daily discharge at the Yvel gauging station and dates of sampling (red dots). See Fig. S1 for the same information for the other 8 analyzed parameters.

3.2 Spatiotemporal variations of water chemistry and the influence from catchment characteristics

Spatial CV was substantially higher for all forms of C, N, and P, as well as for F^- and SO_4^{2-} during most sampling dates (**Figure S6**), with average values ranging between 0.34-0.85, than for the other parameters (ranging between 0.07-0.27, **Table 1**). For the different forms of N and P and for SO_4^{2-}, spatial CV exhibited a marked seasonality with higher values in the dry season than that in the wet season (**Figure S6**). Similar to spatial CV, temporal CV was substantially higher for different forms of C, N, and P, as well as for F^- and SO_4^{2-} (**Figure S6**), with average values ranging between 0.27-0.77, than for the other parameters (ranging between 0.09-0.16, **Table 1**). Temporal synchrony varied greatly among parameters, from 0.32 for pH to 0.88 for O_2 (**Table 1**, **Figure S6**).

For all water quality parameters except DOC, PP, F^-, and O_2, the temporal CV was lower than the spatial CV, with ratios ranging between 0.47–0.98, with the lowest values for SRP. For DOC, PP, F^- and O_2, the ratios ranged between 1.01–1.56 and their SP_{pairs} were generally lower than the other parameters.

Even though the studied subcatchments had highly diverse land properties and land use characteristics (**Table S1**), the relationships between these characteristics and the FWC values of monitored water parameters were typically weak with non-significant or low correlations ($|r| < 0.6$) (**Figure S7**). For different forms of C, N, and P, the strongest correlation appeared between the proportion of arable fields and NO_3^- ($r = 0.85$). Land use composition, such as proportions of wetland, cultivated wetland, and pasture, had no relationship with most parameters. Mean soil depth and slope degree, together with proportions of Luvisols and forest were negatively correlated with FWC for most parameters. The other subcatchment landscape metrics, including proportions of arable land, winter crops, brown soil, and artificial drainage, all showed positive relationships with FWC for most parameters (**Figure S7**).

3.3 Controls of spatial persistence in water chemistry

Among parameters, SP_{pairs} was unrelated to spatial and temporal CV and temporal synchrony ($p > 0.26$, **Figure 4**), demonstrating that the SP_{pairs} could not be determined simply by the overall magnitude of temporal and spatial variance or the synchrony of water chemistry variations among subcatchments. Similarly, temporal synchrony was not related to spatial or temporal CV ($p > 0.89$, **Figure 4**), suggesting the independence of water chemistry synchrony among subcatchments with magnitude of water chemistry temporal and spatial variance. Temporal CV was positively correlated with spatial CV ($p < 0.001$, **Figure 4**). The temporal CV was generally lower than spatial CV, as the ratio of temporal CV/spatial CV was smaller than 1 for 12 out of 16 parameters (**Table 1**, **Figure 5**).

The MLR model showed a good prediction of SP by a single predictor: the ratio of temporal CV/spatial CV, which explained 70% of the variance of SP_{pairs} (**Figure 5a**, AIC = -77.4). The performance of the MLR model was slightly improved by adding the temporal synchrony as the second predictor, with the variance of SP_{pairs} explained increasing to 74% (**Figure 5b**, AIC = -78.1).

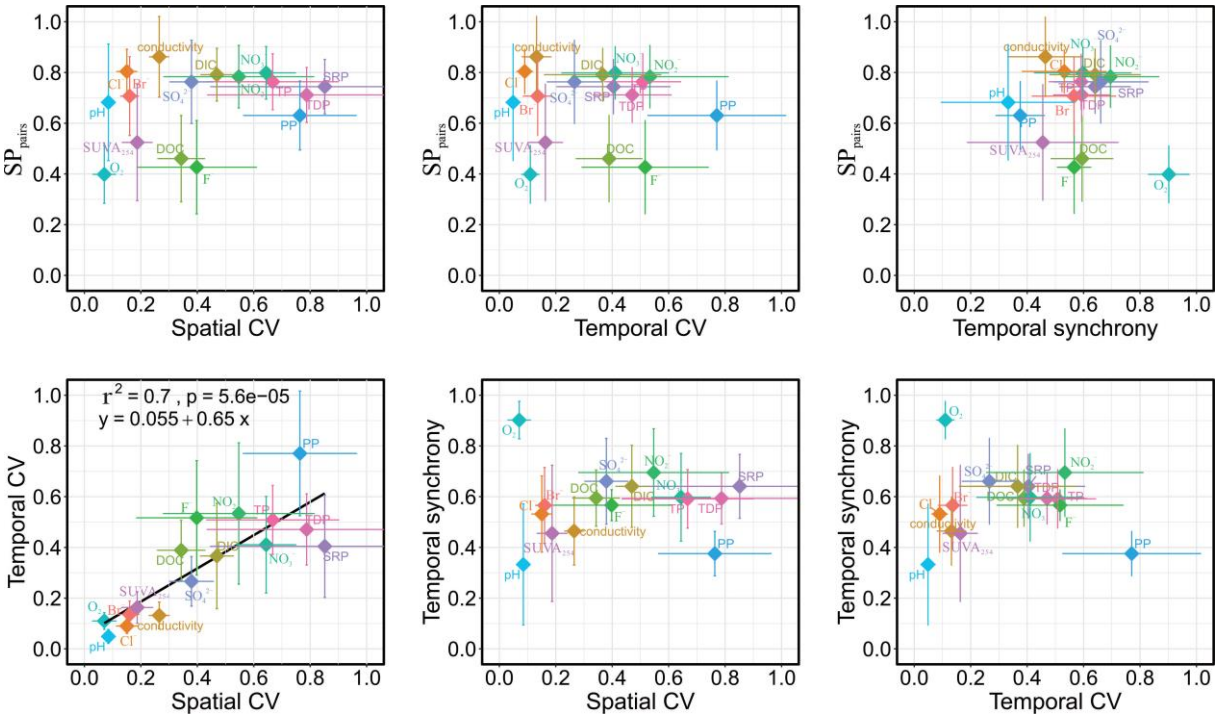


Figure 4. Pairwise comparison among spatial stability (SPpairs), spatial and temporal coefficient of variation (CV), and temporal synchrony (average per parameter). Error bars represent ± standard deviation.

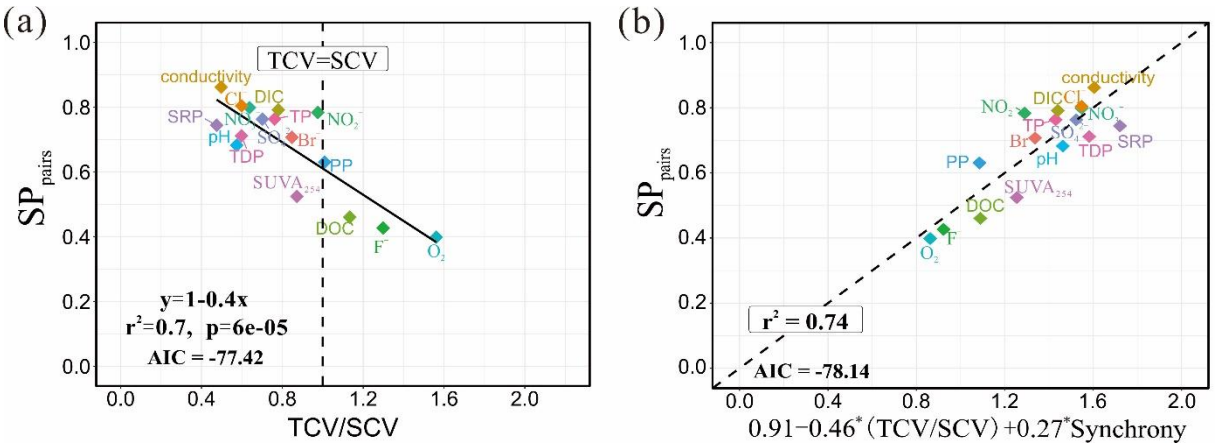


Figure 5. Spatial persistence (average per parameter) as a function of (a) temporal CV/spatial CV (TCV/SCV) and (b) the multiple linear regression predictions based on TCV/SCV and temporal synchrony.

4 Discussion

4.1 Spatial persistence of water chemistry across seasons and flow conditions

In an effort to improve characterization of pollution sources in mesoscale catchments (i.e. 100-1000 km^2), we developed a new method to quantify the SP of water chemistry. The results demonstrated the value of occasional synoptic sampling in characterizing long-term water chemistry, with an average SP of 0.68 among parameters during the study period and values higher for crucial water quality parameters including N and P species (**Table 1**). The SP values calculated from the new method (SP_{pairs}) are similar to those obtained using the original method (SP_{FWC}), but their standard deviations were smaller and the method does not depend on the estimation of the long-term concentration or flux metrics, which are often uncertain or unavailable. This approach thus increases the ease, precision, and applicability of this method to characterize the spatiotemporal behavior of water chemistry. The high SP found for parameters like TDP, SRP, and NO_3^- in the present study are consistent with previous research on the spatial patterns of water chemistry at seasonal to decadal timescales across ecoregions (Abbott et al., 2018a; Dupas et al., 2019; Shogren et al., 2019; Frei et al., 2020). The current study builds on this previous work by highlighting the mechanisms creating these persistent spatial patterns, and by revealing the influence of seasons and flow conditions on the SP of the 16 parameters studied.

We found that the SP_{pairs} is consistently high during the high-flow winter period (except for occasional storm events) but is low and more variable during the low-flow summer period for most parameters (**Figures 3**, **S2**). Three non-exclusive factors could explain the lower and more variable SP_{pairs} during the low-flow period. First, fluctuations of solute sources that determine the chemistry of the water discharged into the stream network. For example, the drawdown of the groundwater level is known to disconnect the stream from the shallow groundwater that drains the upland cultivated soils, switching the source of nutrients from cultivated soils to riparian wetlands and deep groundwater (Abbott et al., 2016; Gu et al., 2017; Li et al., 2021). This source fluctuation could create variability in stream water chemistry that could differ among parameters because shallow groundwater in this region is known for example to be enriched in NO_3^-, unlike riparian wetlands and deep groundwater which are mostly denitrified (Aubert et al., 2013; Abbott et al., 2018b; Kolbe et al., 2019). Second, the increasing importance of riparian and/or in-stream biogeochemical processes during the low-flow season could contribute to spatial instability in water chemistry patterns (Moatar et al., 2017). Decreased discharge increases residence time of solutes in different components of the stream network (e.g. riparian wetlands and hyporheic zones), while simultaneously decreases mass flux, thus increasing the exposure time to biogeochemical transformations and capacity for the in-stream and hyporheic community to modify concentrations and fluxes (Pinay et al., 2015; Wollheim et al., 2018; Kolbe et al., 2019; Casquin et al., 2020). A recent study on the concentration-discharge relationship in stream water supported this hypothesis,

finding a dominant biogeochemical control on the concentration-discharge slope when the discharge is below the median discharge (Moatar et al., 2017). The biogeochemical alteration of solutes could create variability unrelated to source fluctuations, which could explain why SP was low during this period of time for biologically reactive parameters, such as DOC (**Figure 3**; McGuire et al. 2014; Casas-Ruiz et al., 2017; Dong et al. 2017; Harjung et al., 2018). Third, the increasing importance of point source contribution during low flow. Point sources, such as leaking septic tanks, animal farming buildings, and wastewater treatment plants, are heterogeneously distributed in the landscape. Their influence on the annual loads may be small but may dominate the stream water chemistry at low flow, especially for elements enriched in those point source discharges like SRP, DOC, Cl^-, etc (Withers et al., 2014b; Richards et al., 2016; Casquin et al., 2020).

During the high-flow winter period, the connectivity between solute sources in hillslopes and the stream network is high, leading to strong correlation between catchment solute sources and observed stream water chemistry (Raymond et al., 2016; Covino, 2017; Pinay et al., 2018). This creates high SP of water chemistry during this period. However, the hypothesis that the hydrological flux overwhelms biological factors during the high-flow period (Raymond et al., 2016; Moatar et al., 2017; Zarnetske et al., 2018) could differ among parameters, based on the timing of the drop in SP. The SP of more biologically reactive parameters (i.e. SRP, NO_3^-, and DOC) decreased earlier than less reactive parameters (i.e. TDP, PP, and DIC) (**Figure 3**), which showed spatial reorganization as discharge dereased. These seasonally-lagged spatial rearrangements in chemistry suggest parameter-specific dynamics, potentially associated with stoichiometrically-regulated biological uptake and release, or complex multi-flowpath sources (Helton et al., 2015; Casquin et al., 2020; Frei et al., 2020; Lannergård et al., 2020).

4.2 Primary controls of the observed spatial persistence of water chemistry

We found that the high SP_{pairs} for most parameters in the present study resulted from the combined contribution of the spatiotemporal variations in water chemistry and subcatchment synchrony, with 74% of its variance explained by the combined effects of the ratio between temporal and spatial CV, and temporal synchrony (**Figure 5**). However, the MLR indicated that SP_{pairs} is primarily controlled by the ratios between temporal and spatial CV (explained variance: 70%), in contrast with the weak influence of temporal synchrony alone (explained variance: 4%). The larger variation in concentration among subcatchments at each date relative to the smaller temporal concentration variations at each site make the SP_{pairs} relatively independent of subcatchment synchrony, in line with previous findings (Dupas et al., 2019).

The pairwise correlations of SP_{pairs}, spatial and temporal CV, and temporal synchrony for the 16 investigated parameters showed positive and significant correlations only between spatial CV and temporal CV (r^2 = 0.7; **Figure 4**), which has not been observed in previous studies (Abbott et al., 2018a; Dupas et al., 2019; Shogren et al., 2019). One possible explanation is

that the agricultural land use in a catchment is not randomly distributed but inherently determined by catchment characteristics such as geology, soil type, and topography (Odgaard et al., 2013; Zabel et al., 2014; Thomas et al., 2016). For example, steep hillslopes are not well suited for agricultural cultivation and are more likely to remain undisturbed (e.g. forest), leading to a negative relationship between mean slope and FWC for most parameters (**Figures S7, S8**). Conversely, brown soil makes good agricultural land due to high fertility and active soil fauna, resulting in the positive relationships between brown soil and FWC for most parameters (**Figure S7, S8**). This human-mediated linkage between catchment attributes and water quality parameters appears widespread in the Anthropocene. Subcatchments with different agricultural land use will have different initial resilience to solute loading, though the nonrandom distribution of human disturbance can offset or nullify this initial template (Thomas et al., 2016; Frei et al., 2020), thus creating a land use-driven linkage between the spatial and temporal variations in water chemistry. Another possible explanation is that sources of anthropogenic solutes (N and P) are concentrated near the soil surface where they are applied (Sebilo et al., 2013; Van Meter et al., 2016; Abbott et al., 2018b; Botter et al., 2020), generating large vertical gradients of N and P content in the soil profile and vadose zone. Additionally, sources of these solutes are also spatially variable because the degree of agricultural intensification varies across the gradient from 100% forest to 100% agriculture. With the changes in water flowpath on seasonal scales (wet vs. dry seasons) or on event scales (stormflow vs. baseflow), the convolution of high vertical variation with the large lateral variability could result in the high spatial and temporal CV of these solutes in stream water (e.g. all forms of N and P, **Table 1**). On the contrary, geogenic solute sources are more evenly distributed vertically and spatially, resulting in both low spatial and temporal CV for these solutes (Godsey et al., 2009).

4.3 Implications for improved characterization of water chemistry

By using pairwise rank correlations among sampling dates, the new method to quantify SP developed in the present study avoids using metrics calculated from medium-frequency monitoring datasets, which usually introduce large uncertainties (Cassidy and Jordan, 2011; Lloyd et al., 2015; Skeffington et al., 2015). An important finding of the present study is that a synoptic sampling during the high-flow season increases the representativeness of monitoring on the long-term spatial structure of water chemistry. If this pattern applies in other ecosystem types and land-use regimes, this will be of great practical importance for regions of the world with low density of monitoring networks and low frequency of monitoring, especially in developing countries where the water quality is degrading rapidly (Seitzinger et al., 2010; Crocker and Bartram, 2014). An implication of our findings is that specific monitoring campaigns should be done during low-flow periods, when spatial persistence is lower and nutrient sources are probably not the same as high-flow periods. In many regions, the symptoms of eutrophication such as cyanobacteria blooms and dead zones occur most

frequently and intensely during periods of low flow. Likewise, human use of surface and groundwater is often higher during these periods, requiring additional monitoring and mitigation to avoid societal damages (Abbott et al., 2019).

Thus far, relatively high spatial persistence of nutrients and major ions has been observed in temperate oceanic ecoregions (Abbot et al., 2018a; this study; Frei et al., 2020), various other temperate ecoregions (Dupas et al., 2019; Weller and Jordan, 2020), and in the Boreal and Arctic (Temnerud et al., 2005; Shogren et al., 2019). Additional research is needed in other ecoregions, including arid, semi-arid, and wet/dry and wet tropics where most developing countries are located. Additionally, the current study confirmed the applicability of the SP concept to a broad suite of water quality parameters (including conductivity, pH, $SUVA_{254}$, etc.), suggesting the potential utility of this metric in characterizing spatial patterns of other crucial parameters of concern, such as suspended sediments, and emerging contaminants (e.g. pharmaceuticals, microplastics, and other novel micropollutants). We assessed the sensitivity of SP_{pairs} to the number of sampling campaigns (**Figure 6**), by calculating the SP_{pairs} with decreasing number of randomly selected sampling campaigns (out of the 31 samplings). According to our sensitivity analysis, verifying the SP_{pairs} for new water quality parameters or in a different ecoregion would need 7 to 14 sampling dates (**Figure 6**). Once a high SP_{pairs} is verified for a parameter of concern in a given context, it allows fast identification of source and sink subcatchments, as only one synoptic sampling can be representative of the long-term spatial structure of water chemistry (Abbot et al., 2018a; Dupas et al., 2019; this study).

Another important finding of the present study is that the spatial variability of a given parameter is correlated with its temporal variability (**Figure 4**). Trading “space for time” is a common method in hydrology and is a potentially crucial tool to advance water quality understanding and modelling (Singh et al., 2011). For example, a recent study has tried to draw guidelines on recommending sampling frequency as a function of temporal variability of the parameters of concern (e.g. TP, NO_3^-, and DOC) (Moatar et al., 2020). Thus, an interesting application of the present work would be to draw guidelines on sampling spatial density depending on the spatial variability and SP of the parameters of concern. Our findings have different implications for the monitoring of different water chemistry parameters.

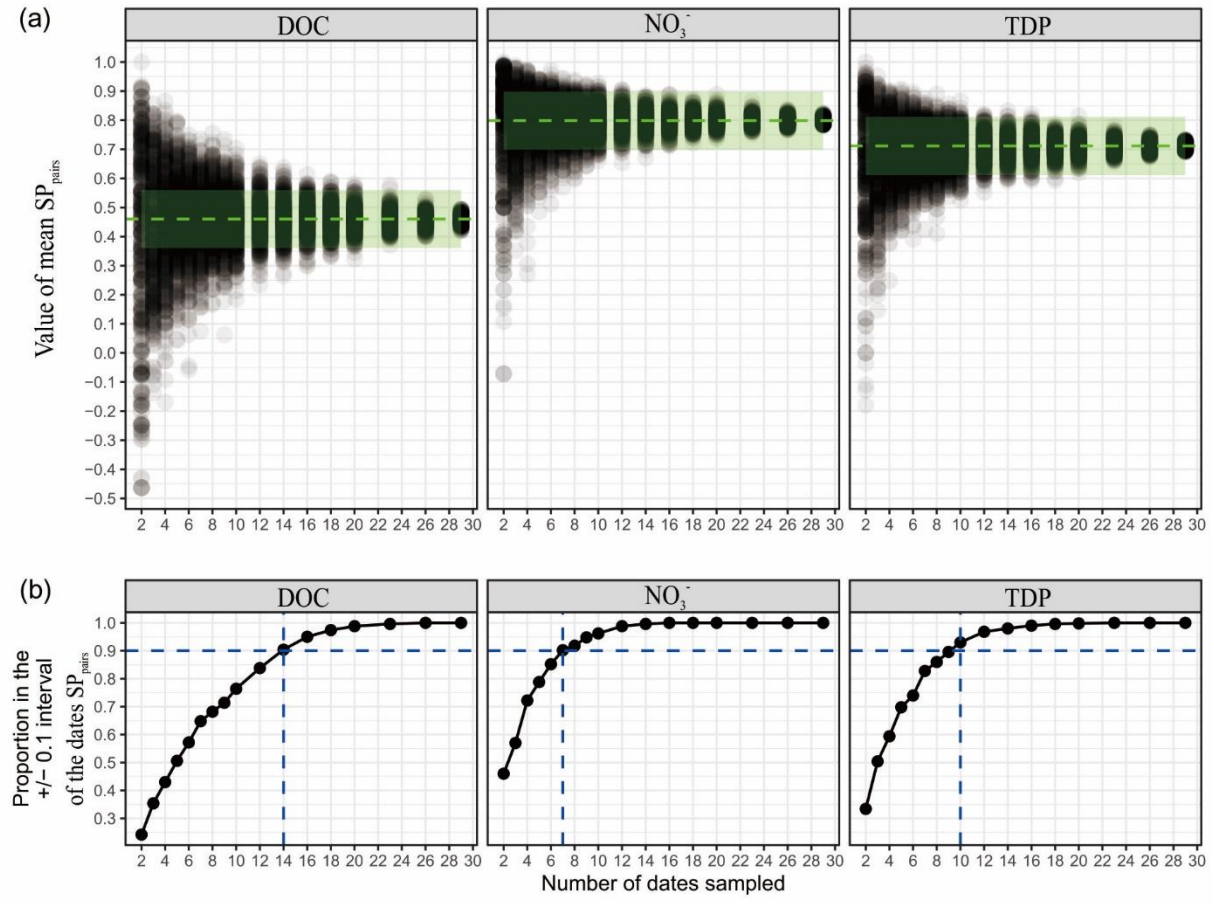


Figure 6. Sensitivity of mean spatial persistence to the number of sampling dates for three parameters with low (DOC), high (TDP) and very high (NO_3^-) spatial persistence. (a) Values of mean SP_{pairs} for 500 random draws given the number of sampling dates (dots). The green dashed lines represent the mean SP_{pairs} computed on all the dates (same as Table 1) and the green ribbons represent an interval of +/- 0.1 around this value. (b) Proportions of values of SP_{pairs} that fall within this interval according to the number of sampled dates. Blue dashed lines indicate the minimum number of dates to sample to have 90% of the SP_{pairs} within this +/- 0.1 interval.

For parameters with a relatively high SP_{pairs} and a spatial CV higher than temporal CV (e.g. all forms of N and P, **Table 1**), the influence of spatial heterogeneity on the overall variability of those parameters will be greater than the influence of temporal variation magnitude. A sampling strategy with higher spatial intensity but lower frequency will be sufficient to account for the variations of these parameters and provide adequate information about catchment-scale source identification. On the contrary, for parameters such as DOC, F^-, and O_2 that had a poor SP_{pairs} and a spatial CV lower than temporal CV (**Table 1**), a sampling strategy with higher frequency at a certain spatial intensity would be more appropriate to account for the variations of these parameters. Overall, the present study could contribute to increasing the efficiency of management efforts, by optimizing the sampling strategy of the water quality parameters that are of greater ecological concern.

5 Conclusions

We developed a new method to quantify the spatial persistence of water chemistry to reduce the dependence on the uncertain estimation of long-term metrics. The test of this method in a

mesoscale catchment resulted in high SP values for most parameters, confirming the value of an occasional synoptic sampling in representing the spatial structure of water chemistry during a certain period for a broad suite of parameters. Spatial persistence of water chemistry varied seasonally for most of the parameters studied, being consistently high during the high-flow winter period and was low and variable during the low-flow summer period. Among variables, we found that the spatial persistence was ultimately controlled by the ratio between temporal and spatial CV with a weak influence from temporal synchrony. Overall, the seasonal pattern in spatial persistence of water chemistry revealed that a synoptic sampling during the high-flow season will better represent the long-term spatial structure of water chemistry, potentially contributing to the development of monitoring and management measures with higher efficiency, especially for developing countries.

6 Supplementary Material

Table S1. Mean land properties and use (range for monitored subcatchments)

		Mean (range)
Hydrology	Area (km^2)	5.7 (0.8-14.2)
Land use	%Forest	28.9 (3.6-95.8)
	%Urban	3.8 (0-10.9)
	%Pasture	19.1 (3.4-32.7)
	%Total agricultural	57.1 (2.2-84.6)
	%Summer crops	21.9 (0-38.8)
	%Winter crops	26.1 (0.8-66.6)
	%Wetland	5.4 (0-14.8)
	%Wetland cultivated	0.6 (0-3.8)
Soil property	% high erosion risk area	35.3 (0-63.1)
	Soil organic carbon g kg^{-1}	20.0 (17.5-23.7)
	% Brown earth	36.2 (19-55.5)
	% Luvisols	26.2 (4.9-54.2)
Topography	Slope degree	5.1 (2.7-8.9)
	Soil depth (cm)	66.6 (52.4-101.4)
Drainage	% Artificial drainage	9.7 (0-27.4)

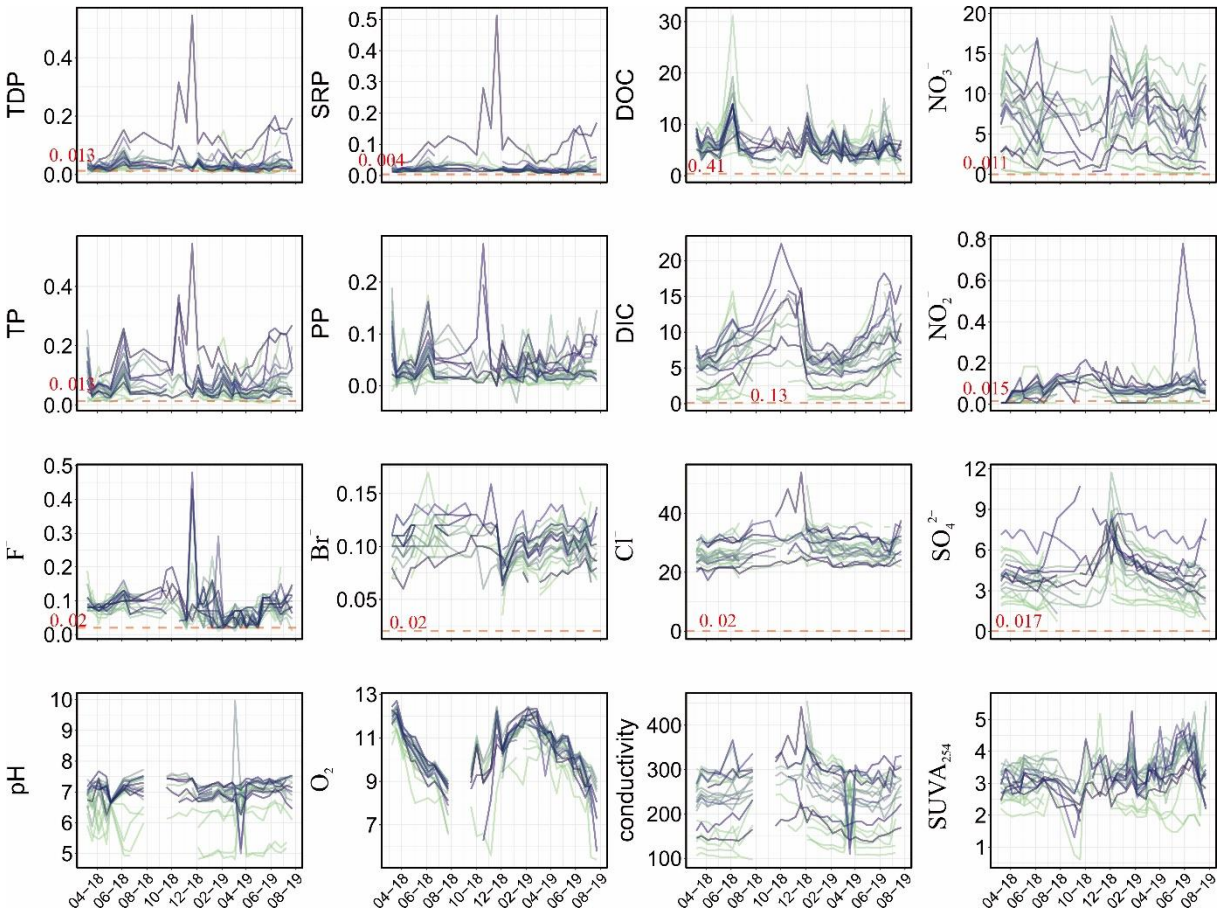


Figure S1. Concentrations of all parameters through time for monitored subcatchments. Units for parameter concentrations are mg L-1 for most parameters, for $SUVA_{254}$ and conductivity, units are L mg C-1 m-1 and µS cm-1, respectively. Notice the relatively high subcatchment synchrony and structure (relative rank of subcatchments) for DOC, TP and O2, and the relatively low synchrony and structure for NO_3^-. Lines between sampling dates are only shown to ease visual grouping of each subcatchment and are not meant to imply interpolation. Horizontal red dashed lines and red numbers represent limits of quantification of corresponding parameters.

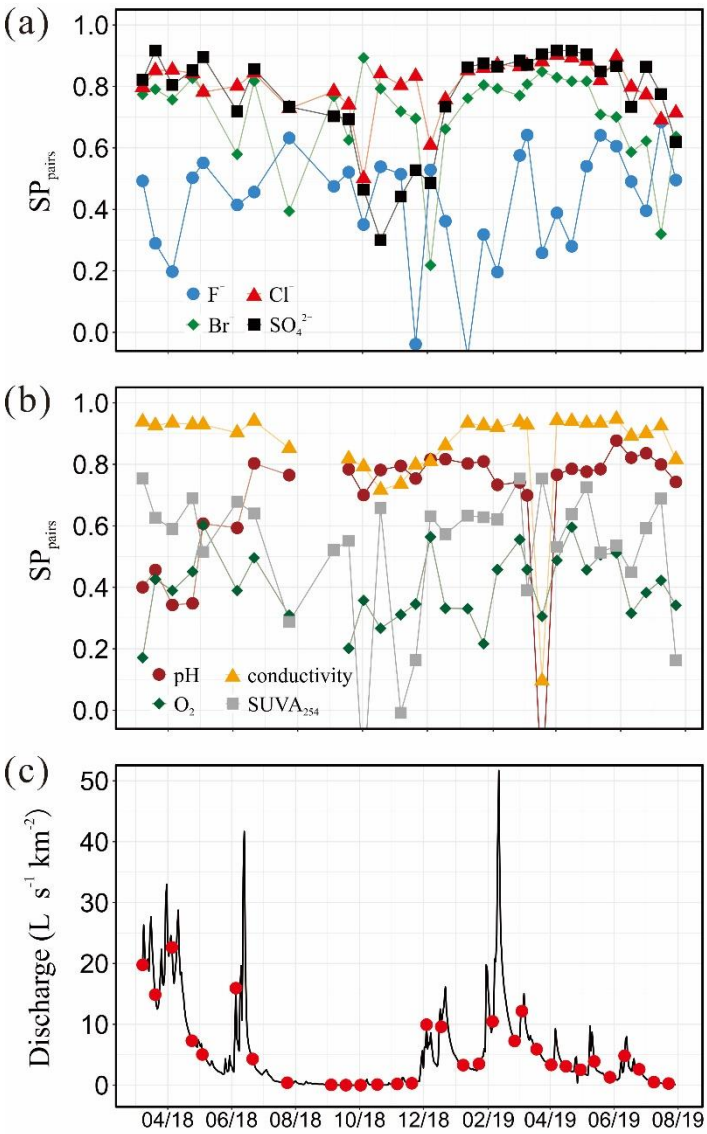


Figure S2. Time series of the spatial persistence (SP_{pairs}) for (a) F^-, Br^-, Cl^-, SO_4^{2-}, and (b) pH, dissolved O_2, conductivity and $SUVA_{254}$. (c) Daily discharge at the outlet of the catchment and dates of sampling (red dots).

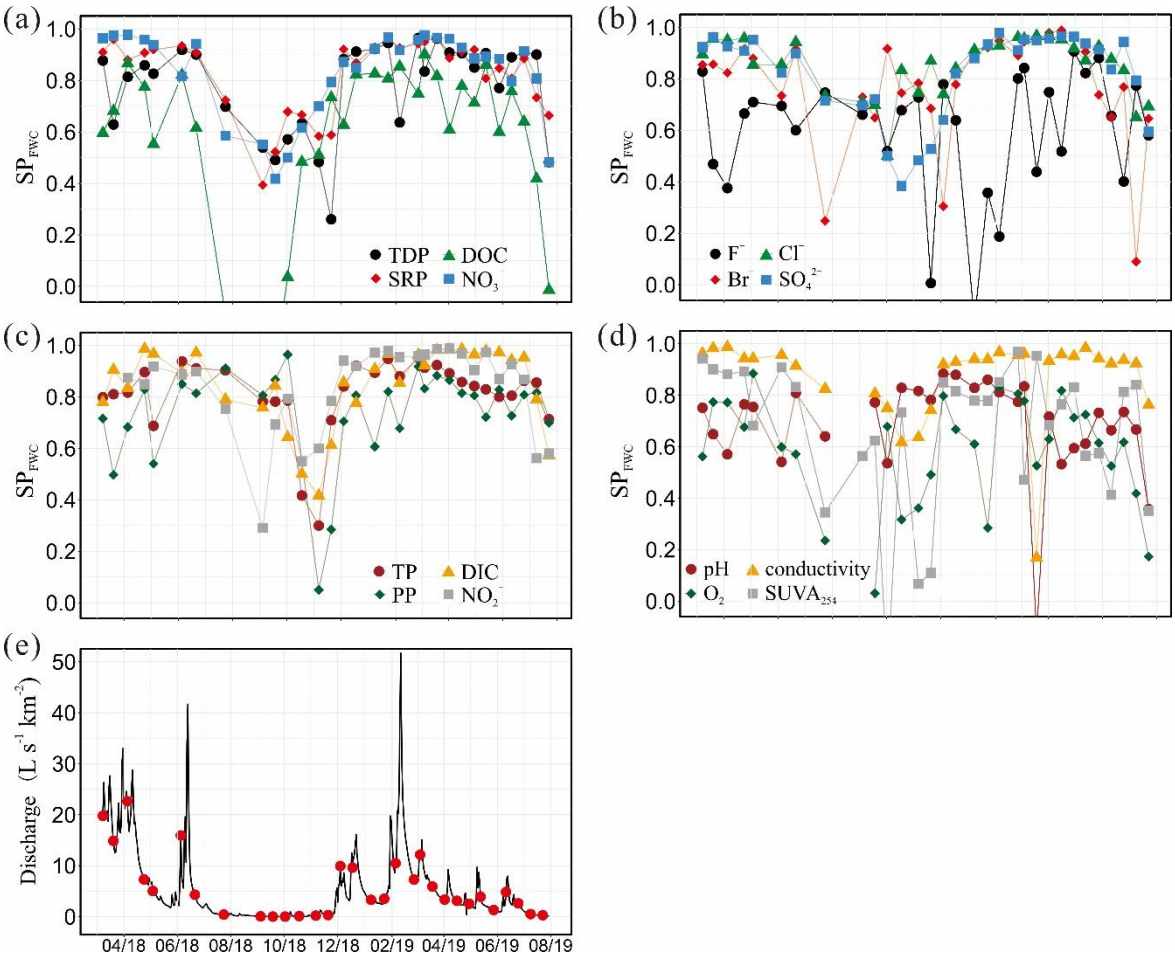


Figure S3. (a-d) Time series of spatial persistence calculated from flow-weighted mean concentration (SP_{FWC}) for all monitored parameters. (e) Daily discharge at the outlet of the catchment and dates of sampling (red dots**).**

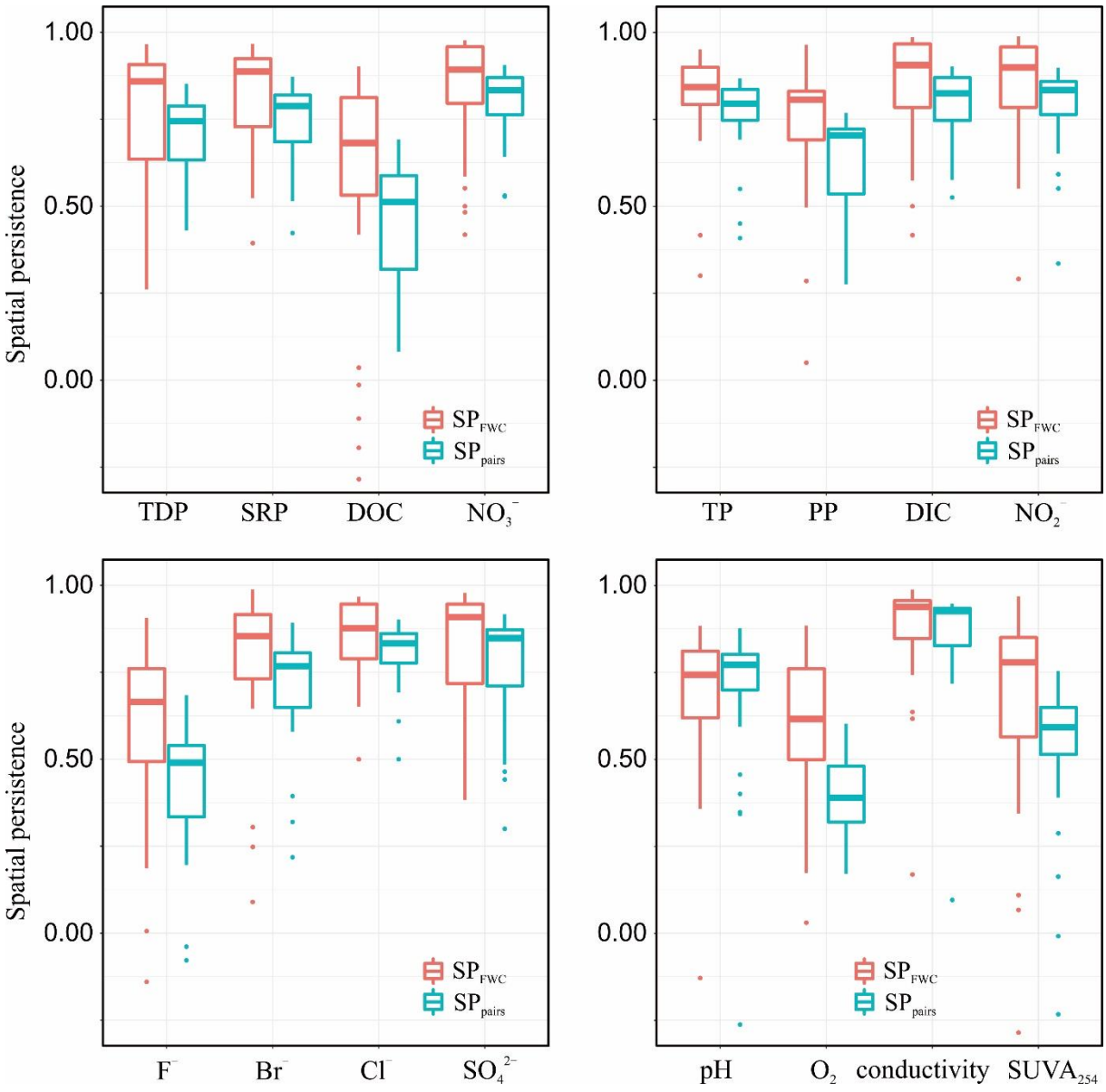


Figure S4. Comparison between the spatial persistence calculated from pair-wise correlations (SP_{pairs}) and from flow-weighted mean concentrations (SP_{FWC}).

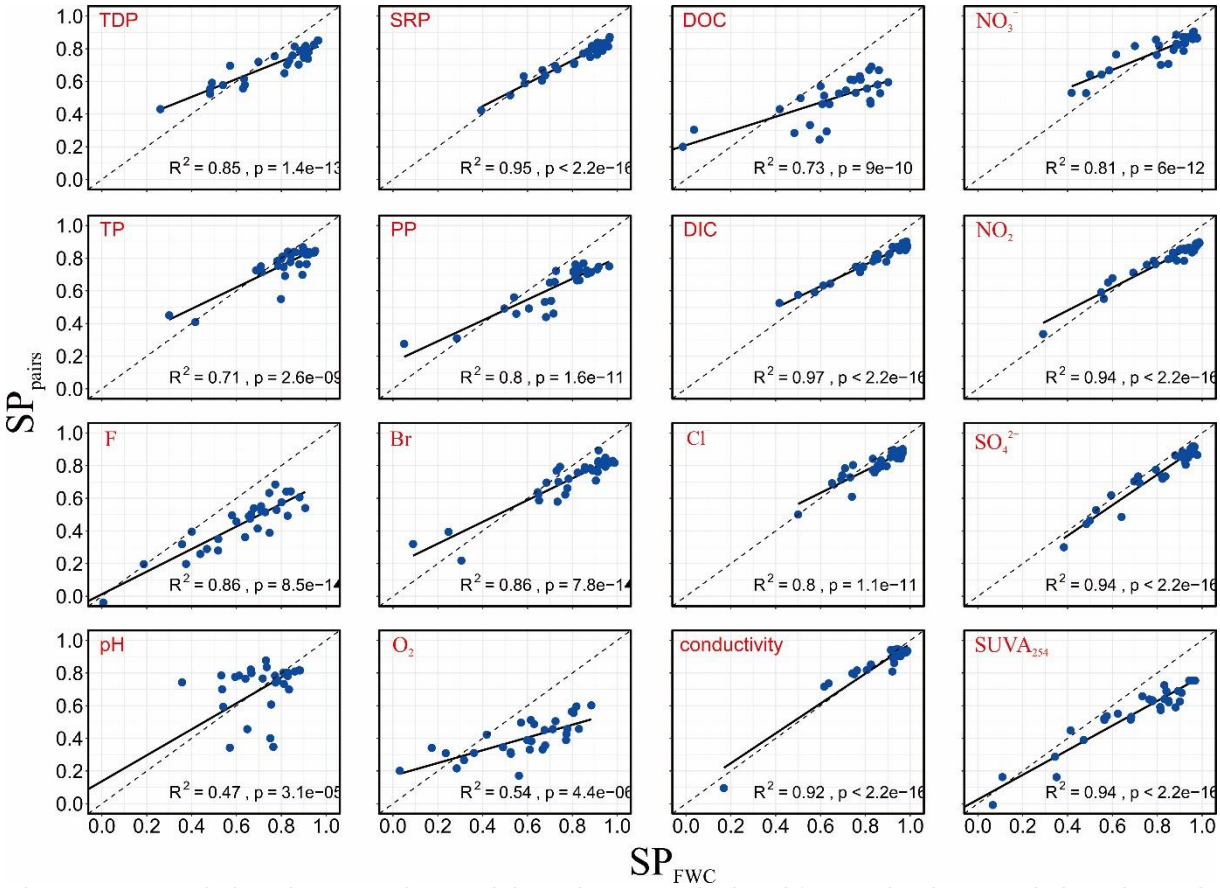


Figure S5. Correlations between the spatial persistence calculated from pair-wise correlations (SP_{pairs}) and from flow-weighted mean concentrations (SP_{FWC}).

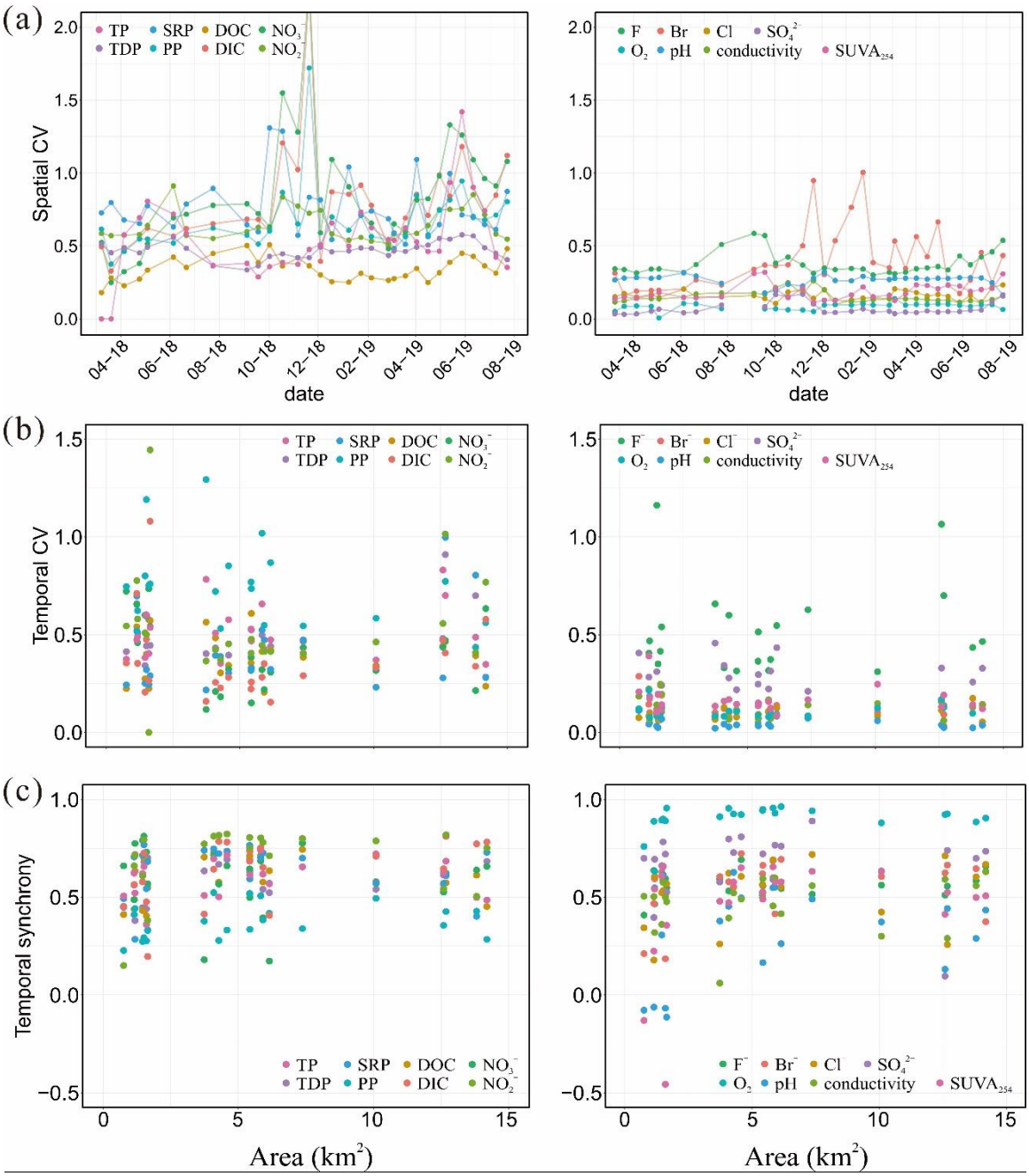


Figure S6. Evolution of spatial CV for all measured parameters as a function of sampling dates (a) and of temporal CV and temporal synchrony as a function of the surface area of the subcatchments (b and c).

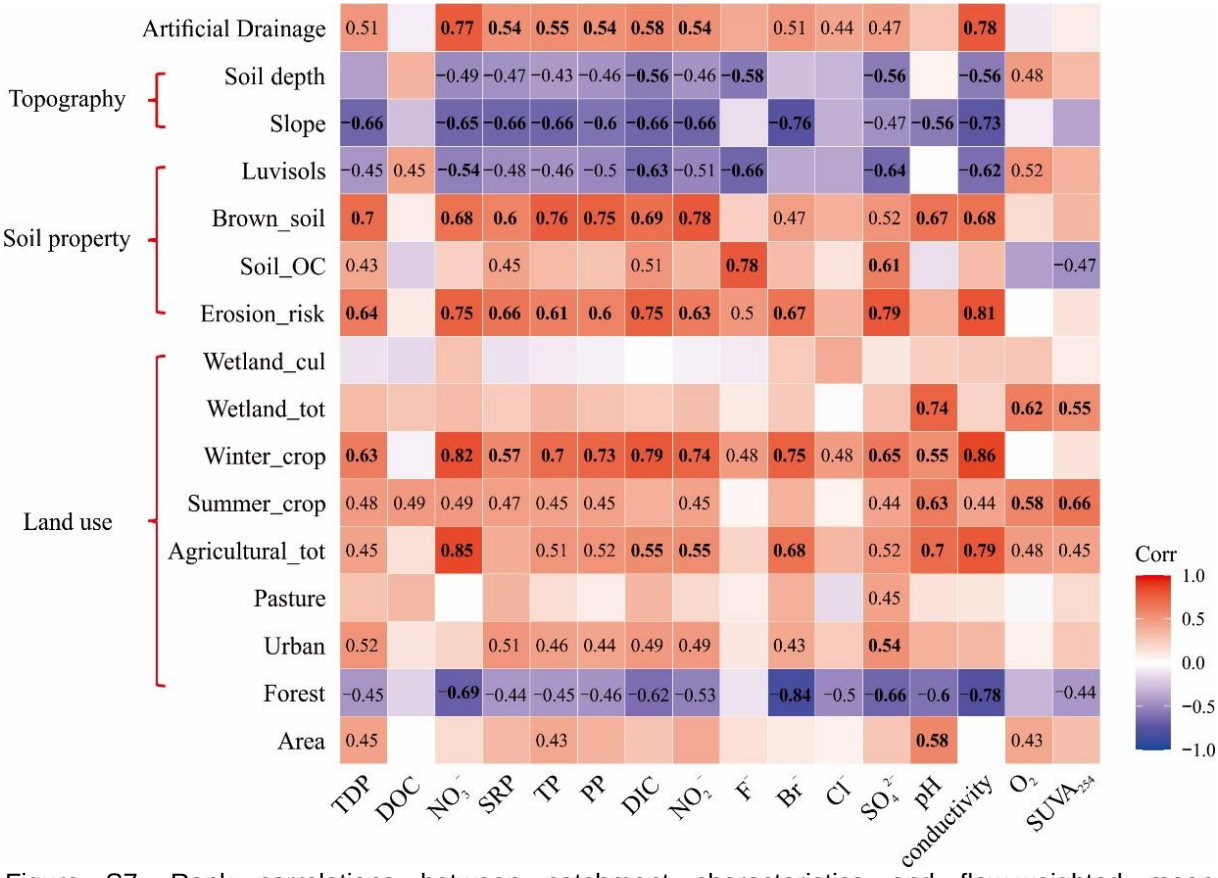


Figure S7. Rank correlations between catchment characteristics and flow-weighted mean concentrations. All reported correlation coefficients are significant at α = 0.05 and bolded coefficients are significant at α = 0.01.

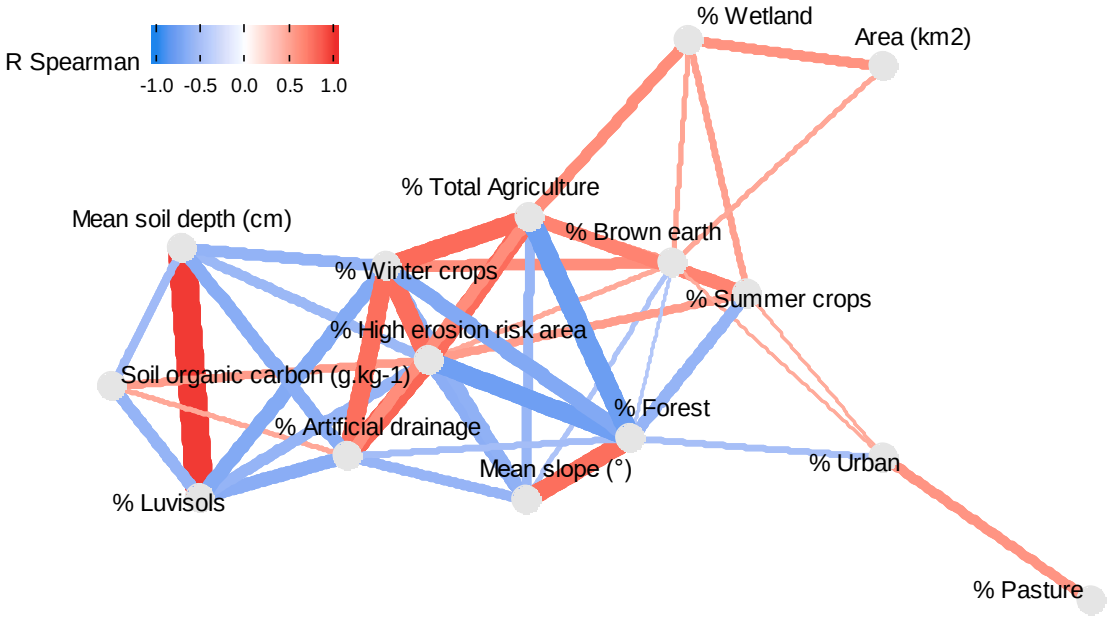


Figure S8. Network of Spearman's rank correlations between catchment characteristics (landscape metrics). An edge between two landscape metrics is a correlation significant at α = 0.05. The color of the edges and their widths are proportional to the absolute value of the correlation coefficient

Acknowledgments

The study was funded by the Interreg project Channel Payments for Ecosystem Services through the European Regional Development Fund (ERDF), and by the National Natural Science Foundation of China (41877397). BWA was supported by the U.S. National Science Foundation award #2011439. We would like to thank Sophie Moisan and Ewan Couic for their assistant in field sampling. The authors also thank the editors and reviewers for their constructive suggestions.

Data Availability Statement

The data used to support these findings of this publication are available at: http://www.hydroshare.org/resource/7c7d7f6dd1f14450883ae1c243c3c28f

References

Abbott, B.W., et al. (2016). Using multi-tracer inference to move beyond single-catchment ecohydrology. Earth-Science Reviews, 160, 19–42. https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2016.06.014

Abbott, B.W., et al. (2018a). Unexpected spatial stability of water chemistry in headwater stream networks. Ecology Letters, 21(2), 296–308. https://doi.org/10.1111/ele.12897

Abbott, B.W., Moatar, F., Gauthier, O., Fovet, O., Antoine, V., & Ragueneau, O. (2018b). Trends and seasonality of river nutrients in agricultural catchments: 18 years of weekly citizen science in France. Science of the Total Environment, 624, 845–858. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.176

Abbott, B.W., et al. (2019). A Water Cycle for the Anthropocene. Hydrological Processes, 33(23), 3046–3052. https://doi.org/10.1002/hyp.13544

Alilou, H., Moghaddam Nia, A, Saravi, M.M., Salajegheh, A., Han, D., & Bakhtiari Enayat, B. (2019). A novel approach for selecting sampling points locations to river water quality monitoring in datascarce regions. Journal of Hydrology, 573, 109-122. https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2019.03.068

Aubert, A.H., et al. (2013). 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. https://doi.org/10.5194/hess-17-1379-2013

Bieroza, M.Z., Heathwaite, A.L., Bechmann, M., Kyllmar, K., & Jordan, P. (2018). The concentration-discharge slope as a tool for water quality management. Science of the Total Environment, 630, 738–749. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.256

Bishop, K., et al. (2008). Aqua incognita: the unknown headwaters. Hydrological Processes, 22(8), 1239–1242. https://doi.org/10.1002/hyp.7049

Bogena, H. R., White, T., Bour, O., Li, X., & Jensen, K. H. (2018). Toward better understanding of terrestrial processes through long-term hydrological observatories. Vadose Zone Journal, 17(1). https://doi.org/10.2136/vzj2018.10.0194

Bol, R., et al. (2018). Challenges of reducing phosphorus based water eutrophication in the agricultural landscapes of Northwest Europe. Frontiers in Marine Science, 5. https://doi.org/10.3389/fmars.2018.00276

Botter, M., Li, L., Hartmann, J., Burlando, P., & Fatichi, S. (2020). Depth of solute generation is a dominant control on concentration-discharge relations. Water Resources Research, 56(8), e2019WR026695, https://doi.org/10.1029/2019WR026695

Bowes, M.J., et al. (2015). Characterising phosphorus and nitrate inputs to a rural river using high-frequency concentration-flow relationships. Science of the Total Environment, 511, 608-620. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.12.086

Casas-Ruiz, J.P., et al. (2017). A tale of pipes and reactors: Controls on the in-stream dynamics of dissolved organic carbon in rivers. Limnology and Oceanography, 62, S85–S94. https://doi.org/10.1002/lno.10471

Cassidy, R., & Jordan, P. (2011). Limitations of instantaneous water quality sampling in surface-water catchments: Comparison with near-continuous phosphorus time-series data. Journal of Hydrology, 405, 182-193. https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2011.05.020

Casquin, A., Gu, S., Dupas, R., Petitjean, P., Gruau, G., & Durand, P. (2020). River network alteration of C-N-P dynamics in a mesoscale agricultural catchment. Science of the Total Environment, 749, 141551. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141551

Conley, D.J., et al. (2009). Controlling Eutrophication: Nitrogen and Phosphorus. Science, 323(5917), 1014–1015. https://doi.org/10.1126/science.1167755

Covino, T. (2017). Hydrologic connectivity as a framework for understanding biogeochemical flux through watersheds and along fluvial networks. Geomorphology, 277, 133–144. https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2016.09.030

Crocker, J., & Bartram, J. (2014). Comparison and Cost Analysis of Drinking Water Quality Monitoring Requirements versus Practice in Seven Developing Countries. International Journal of Environmental Research and Public Health, 11(7), 7333–7346. https://doi.org/10.3390/ijerph110707333

Dong, X., Ruhí, A., & Grimm, N.B. (2017). Evidence for self-organization in determining spatial patterns of stream nutrients, despite primacy of the geomorphic template. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 114(24), E4744–E4752. https://doi.org/10.1073/pnas.1617571114

Downing, J. (2012). Global abundance and size distribution of streams and rivers. Inland Waters, 2(4), 229–236. https://doi.org/10.5268/IW-2.4.502

Dupas, R., Minaudo, C., Gruau, G., Ruiz, L., & Gascuel-Odoux, C. (2018). Multidecadal trajectory of riverine nitrogen and phosphorus dynamics in rural catchments. Water Resources Research, 54, 5327–5340. https://doi.org/10.1029/2018WR022905

Dupas, R., Minaudo, C., & Abbott, B. W. (2019). Stability of spatial patterns in water chemistry across temperate ecoregions. Environmental Research Letters, 14, 074015. https://doi.org/10.1088/1748-9326/ab24f4

Erlandsson, M., et al. (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(5), 1191–1198. https://doi.org/10.1111/j.1365-2486.2008.01551.x

Fovet, O., et al. (2018). Seasonal variability of stream water quality response to storm events captured using high-frequency and multi-parameter data. Journal Hydrology, 559, 282–293. https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2018.02.040

Frei, R.J., et al. (2020). Predicting Nutrient Incontinence in the Anthropocene at Watershed Scales. Frontiers in Environmental Science, 7, 200. https://doi.org/10.3389/fenvs.2019.00200

Godsey, S.E., Kirchner, J.W., & Clow, D.W. (2009). Concentration–Discharge Relationships Reflect Chemostatic Characteristics of US Catchments. Hydrological Processes, 23(13), 1844–1864. https://doi.org/10.1002/hyp.7315

Gu S., et al. (2017). Release of dissolved phosphorus from riparian wetlands: evidence for the complex interplay of soil characteristics, groundwater dynamics, and biogeochemical processes. Science of the Total Environment, 598, 421–431. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.028

Guo, D., et al. (2018). Key factors affecting temporal variability in stream water quality. Water Resources Research, 55(1), 112–129. https://doi.org/10.1029/2018WR023370

Hammond, M.P., & Kolasa, J. (2014). Spatial variation as a tool for inferring temporal variation and diagnosing types of mechanisms in ecosystems. PLoS ONE, 9, e89245. https://doi.org/10.1371/journal.pone.0089245

Harjung, A., Sabater, F., & Butturini, A. (2018). Hydrological Connectivity Drives Dissolved Organic Matter Processing in an Intermittent Stream. Limnologica, 68, 71–81. https://doi.org/10.1016/j.limno.2017.02.007

Helton, A.M., Ardon, M., & Bernhardt, E.S. (2015). Thermodynamic constraints on the utility of ecological stoichiometry for explaining global biogeochemical patterns. Ecology Letters, 18(10), 1049-1056 https://doi.org/10.1111/ele.12487

Helton, A.M., Hall, R.O., & Bertuzzo, E. (2018). How Network Structure Can Affect Nitrogen Removal by Streams. Freshwater Biology, 63(1), 128-140. https://doi.org/10.1111/fwb.12990

Hering, D., et al. (2010). The European Water Framework Directive at the age of 10: A critical review of the achievements with recommendations for the future. Science of the Total Environment, 408(19), 4007–4019. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.05.031

Ibarrola-Rivas, M.J., Granados-Ramírez, R., & Nonhebel, S. (2017). Is the available cropland and water enough for food demand? A global perspective of the Land-Water-Food nexus. Advances in Water Resources, 110, 476-483. https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2017.09.018

Jenny, J.-P., et al. (2016). Urban point sources of nutrients were the leading cause for the historical spread of hypoxia across European lakes. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 113(45), 12655-12660. https://doi.org/10.1073/pnas.1605480113

Johnes, P.J. (2007). Uncertainties in annual riverine phosphorus load estimation: Impact of load estimation methodology, sampling frequency, baseflow index and catchment population density. Journal of Hydrology, 332, 241-258. https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2006.07.006

Jordan, T.E., Correll, D.L., & Weller, D.E. (1997). Relating nutrient discharges from watersheds to land use and streamflow variability. Water Resources Research, 33, 2579–2590. https://doi.org/10.1029/97WR02005

Kirchner, J.W., & Neal, C. (2013). Universal fractal scaling in stream chemistry and its implications for solute transport and water quality trend detection. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 110(30), 12213–12218. https://doi.org/10.1073/pnas.1304328110

Kleinman, P.J.A., et al. (2019). Phosphorus and the Chesapeake Bay: Lingering issues and emerging concerns for agriculture. Journal of Environmental Quality, 48, 1191–1203. https://doi.org/10.2134/jeq2019.03.0112

Kolbe, T., et al. (2019). Stratification of reactivity determines nitrate removal in groundwater. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 116, 2494–2499. https://doi.org/10.1073/ pnas.1816892116

Landrigan, P.J., et al. (2017). The Lancet Commission on pollution and health. Lancet, 391, 462–512. https://doi.org/10.1016/S0140-6736(17)32345-0

Lannergård, E.E., Agstam-Norlin, O., Huser, B.J., Sandström, S., Rakovic, J., & Futter, M.N. (2020). New insights into legacy phosphorus from fractionation of streambed sediment. Journal of Geophysical Research: Biogeosciences, 125(9), e2020JG005763. https://doi.org/10.1029/2020JG005763

Le Moal, M. et al., (2018). Eutrophication: A new wine in an old bottle? Science of the Total Environment, 651, 1-11. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.139

Lefebvre, S., Clément, J.-C., Pinay, G., Thenail, C., Durand, P., & Marmonier, P. (2007). 15N-nitrate signature in low-order streams: effects of land cover and agricultural practices. Ecological Applications, 17, 2333–2346. https://doi.org/10.1890/06-1496.1

Li, L., et al. (2021). Toward Catchment Hydro-Biogeochemical Theories. Wiley Interdisciplinary Reviews-Water, 8(1), e1495. https://doi.org/10.1002/wat2.1495

Lintern, A., et al. (2018). What are the key catchment characteristics affecting spatial differences in riverine water quality? Water Resources Research, 54(10), 7252–7272. https://doi.org/10.1029/2017WR022172

Lloyd, C.E.M., Freer, J.E., Johnes, P.J., Coxon, G., & Collins, A.L. (2015). Discharge and nutrient uncertainty: implications for nutrient flux estimation in small streams. Hydrological Processes, 30, 135-152. https://doi.org/10.1002/hyp.10574

McGuire, K.J., Torgersen, C.E., Likens, G.E., Buso, D.C., Lowe, W.H., & Bailey, S.W. (2014). Network analysis reveals multiscale controls on stream water chemistry. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 111(19), 7030–7035. https://doi.org/10.1073/pnas.1404820111

Matthews, M.W. (2014). Eutrophication and cyanobacterial blooms in South African inland waters: 10 years of MERIS observations. Remote Sensing of Environment, 155, 161-177. https://doi.org/10.1016/j.rse.2014.08.010

Mentzafou, A., Panagopoulos, Y., & Dimitriou, E. (2019). Designing the National Network for Automatic Monitoring of Water Quality Parameters in Greece. Water, 11(6), 1310. https://doi.org/10.3390/w11061310

Moatar, F., Abbott, B.W., Minaudo, C., Curie, F., & Pinay, G. (2017). Elemental properties, hydrology, and biology interact to shape concentration-discharge curves for carbon, nutrients, sediment, and major ions. Water Resources Research, 53, 1270–1287. https://doi.org/10.1002/2016WR019635

Moatar, F., et al. (2020). Stream solutes and particulates export regimes: A new framework to optimize their monitoring. Frontiers in Ecology and Evolution, 7, 516. https://doi.org/10.3389/fevo.2019.00516

Murphy, J., & Riley, J.P. (1962). A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. Analytica Chimica Acta, 27, 31-36. https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)88444-5

Odgaard, M.V., Bøcher, P.K., Dalgaard, T., Moeslund, J.E. & Svenning, J.-C. (2013). Human-driven topographic effects on the distribution of forest in a flat, lowland agricultural region. Journal of Geographical Sciences, 24, 76–92. https://doi.org/10.1007/s11442-014-1074-6

ODEM. (2012). Apports de phosphore et proliférations de cyanobactéries dans le Lac au Duc (Morbihan), pp. 191

Pinay, G., et al. (2015). Upscaling nitrogen removal capacity from local hotspots to low stream orders' drainage basins. Ecosystems, 18, 1101–1120. https://doi.org/10.1007/s10021-015-9878-5

Pinay, G., et al. (2018). Riparian corridors: a new conceptual framework for assessing nitrogen buffering across biomes. Frontiers in Environmental Science, 6. https://doi.org/10.3389/fenvs.2018.00047

Raymond, P.A., Saiers, J.E. & Sobczak, W.V. (2016). Hydrological and biogeochemical controls on watershed dissolved organic matter transport: pulse-shunt concept. Ecology, 97(1), 5–16. https://doi.org/10.1890/14-1684.1

Richards, S., Withers, P., Paterson, E., C.W., M., & Stutter, M. (2016) Temporal variability in domestic point source discharges and their associated impact on receiving waters. Science of the Total Environment, 571, 1275–1283. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.166

Rode, M., et al. (2016). Sensors in the Stream: The High-Frequency Wave of the Present. Environmental Science & Technology, 50(19), 10297–10307. https://doi.org/10.1021/acs.est.6b02155

Schilling, K.E., Jones, C.S. & Seeman, A. (2013). How paired is paired? Comparing nitrate concentrations in three iowa drainage districts. Journal of Environmental Quality, 42(5), 1412. https://doi.org/10.2134/jeq2013.03.0085

Sebilo, M., Mayer, B., Nicolardot, B., Pinay, G., & Mariotti, A. (2013). Long-Term Fate of Nitrate Fertilizer in Agricultural Soils. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 110(45), 18185–18189. https://doi.org/10.1073/pnas.1305372110

Seitzinger, S.P., et al. (2010). Global river nutrient export: a scenario analysis of past and future trends. Global Biogeochemical Cycles, 24(4), GB0A08. https://doi.org/10.1029/2009GB003587

Shogren, A.J., et al. (2019). Revealing Biogeochemical Signatures of Arctic Landscapes with River Chemistry. Scientific Reports, 9, 1–11. https://doi.org/10.1038/s41598-019-49296-6

Shogren, A.J., Zarnetske, J.P., Abbott, B.W., Iannucci, F., & Bowden, W.B. (2020). We Cannot Shrug off the Shoulder Seasons: Addressing Knowledge and Data Gaps in an Arctic Headwater. Environmental Research Letters, 15, 104027. https://doi.org/10.1088/1748-9326/ab9d3c

Singh, R., Wagener, T., van Werkhoven, K., Mann, M.E., & Crane, R. (2011). A trading-space-for-time approach to probabilistic continuous streamflow predictions in a changing climate—Accounting for changing watershed behavior. Hydrology and Earth System Sciences, 15, 3591–3603. https://doi.org/10.5194/hess-15-3591-2011

Sinha, E., Michalak, A.M., Calvin, K.V., & Lawrence, P.J. (2019). Societal Decisions about Climate Mitigation Will Have Dramatic Impacts on Eutrophication in the 21 St Century. Nature Communications, 10 (939). https://doi.org/10.1038/s41467-019-08884-w

Skeffington, R.A., Halliday, S.J., Wade, A.J., Bowes, M.J., & Loewenthal, M. (2015). Using high-frequency water quality data to assess sampling strategies for the EU Water Framework Directive. Hydrology and Earth System Sciences, 19, 2491–2504. https://doi.org/10.5194/hess-19-2491-2015

Strayer, D.L., et al. (2003). Effects of Land Cover on Stream Ecosystems: Roles of Empirical Models and Scaling Issues. Ecosystems, 6, 407–423. https://doi.org/10.1007/PL00021506

Sutton, M.A., Oenema, O., Erisman, J.W., Leip, A., van Grinsven, H., & Winiwarter, W. (2011). Too much of a good thing. Nature, 472, 159–161. https://doi.org/10.1038/472159a

Temnerud, J., & Bishop, K. (2005). Spatial Variation of Streamwater Chemistry in Two Swedish Boreal Catchments: Implications for Environmental Assessment. Environmental Science & Technology, 39(6), 1463–1469. https://doi.org/10.1021/es040045q

Thomas, Z., Abbott, B.W., Troccaz, O., Baudry, J., & Pinay, G. (2016). Proximate and ultimate controls on carbon and nutrient dynamics of small agricultural catchments. Biogeosciences, 13, 1863–1875. https://doi.org/10.5194/bg-13-1863-2016

UNICEF. (2019). Progress on household drinking water, sanitation and hygiene 2000-2017. Special focus on inequalities. New York: United Nations Children's Fund (UNICEF) and World Health Organization.

Van Meter, K.J., Basu, N.B., & Van Cappellen, P. (2017). Two Centuries of Nitrogen Dynamics: Legacy Sources and Sinks in the Mississippi and Susquehanna River Basins. Global Biogeochemical Cycles, 31, 2–23. https://doi.org/10.1002/2016GB005498

Van Meter, K.J., Basu, N.B., Veenstra, J.J., & Burras, C.L. (2016). The Nitrogen Legacy: Emerging Evidence of Nitrogen Accumulation in Anthropogenic Landscapes. Environmental Research Letters, 11(3), 035014. https://doi.org/10.1088/1748-9326/11/3/035014

Vörösmarty, C.J., et al. (2010). Global threats to human water security and river biodiversity. Nature, 467, 555–561. https://doi.org/10.1038/nature09440

Ward, M.H., et al. (2018). Drinking water nitrate and human health: An updated review. International Journal of Environmental Research and Public Health, 15(7), 1557. https://doi.org/10.3390/ijerph15071557

Weller, D.E., & Jordan, T.E. (2020). Inexpensive spot sampling provides unexpectedly effective indicators of watershed nitrogen status. Ecosphere, 11(8), e03224. https://doi.org/10.1002/ecs2.3224

Withers, P.J.A., Neal, C., Jarvie, H.P., & Doody, D.G. (2014a). Agriculture and eutrophication: where do we go from here? Sustainability, 6, 5853–5875. https://doi.org/10.3390/su6095853

Withers, P.J.A., Jordan, P., May, L., Jarvie, H.P., & Deal, N.E. (2014b). Do septic tank systems pose a hidden threat to water quality? Frontiers in Ecology and the Environment, 12(2), 123-130. https://doi.org/10.1890/130131

Wollheim, W.M., et al. (2018). River network saturation concept: factors influencing the balance of biogeochemical supply and demand of river networks. Biogeochemistry, 141, 503–521. https://doi.org/10.1007/s10533-018-0488-0

Wurtsbaugh, W.A., Paerl, H.W., & Dodds, W.K. (2019). Nutrients, Eutrophication and Harmful Algal Blooms along the Freshwater to Marine Continuum. Wiley Interdisciplinary Reviews-Water, 6(5), e1373. https://doi.org/10.1002/wat2.1373

Yang, X., Jomaa, S., Zink, M., Fleckenstein, J. H., Borchardt, D., & Rode, M. (2018). A new fully distributed model of nitrate transport and removal at catchment scale. Water Resources Research, 54(8), 5856–5877. https://doi.org/10.1029/2017WR022380

Zabel, F., Putzenlechner, B., & Mauser, W. (2014). Global agricultural land resources – A high resolution suitability evaluation and its perspectives until 2100 under climate change conditions. PLoS ONE, 9(12), e107522. https://doi.org/10.1371/journal.pone.0107522

Zarnetske, J.P., Bouda, M., Abbott, B.W., Saiers, J., & Raymond, P.A. (2018). Generality of Hydrologic Transport Limitation of Watershed Organic Carbon Flux Across Ecoregions

of the United States. Geophysical Research Letters, 45, 11702-11711. https://doi.org/10.1029/2018GL080005

Chapitre 4 – Partie I: Influence de l'organisation spatiale du paysage sur les exports d'Azote et de Phosphore par les petits bassins versants agricoles

Ce chapitre a fait l'objet d'une publication : **Casquin A**, Dupas R, Gu S, Couic E, Gruau G, Durand P. **The influence of landscape spatial configuration on nitrogen and phosphorus exports in agricultural catchments**. *Landscape Ecology* 2021.doi: 10.1007/s10980-021-01308-5

Résumé

Les pertes d'azote et de phosphore des paysages agricoles peuvent provoquer l'eutrophisation des eaux douces et côtières. L'aménagement du paysage peut être une solution pour limiter les transferts de nutriments vers les cours d'eau, mais son efficacité est rarement quantifiée à l'échelle du bassin versant. Ici, nous avons évalué l'influence de la configuration spatiale des sources de nutriments sur les exports de nitrate (NO_3^-) et de phosphore total (TP). Nous avons analysé le NO_3^- et le TP dans 19 têtes de bassin versants (drainant de 1 à 14 km²) tous les quinze jours pendant 17 mois. Les types de sol, le climat et les systèmes de culture étaient similaires, mais les bassins versants différaient par leurs compositions du paysage (proportions des usages du sol) et leurs configurations (distance des surfaces agricoles par rapport aux cours d'eau et recouvrement avec les zones d'accumulation de flux). Nous avons agrégé les cartes d'usage des sols, de distance hydrologique par rapport aux cours d'eau et d'accumulation de flux dans un indice de configuration du paysage agricole avec deux paramètres calibrés pour maximiser la corrélation sur les rangs avec les concentrations médianes de TP et de NO_3^-. Les résultats ont montré que les exports de NO_3^- étaient corrélés avec la proportion de terres agricoles (la composition du paysage) tandis que les exports de TP étaient mieux expliqués par l'indice de configuration du paysage, ce qui souligne le rôle clé de l'organisation spatiale des parcelles agricoles sur les exports de TP par les têtes de bassin versant. Pour une composition du paysage donnée, la configuration du paysage est hétérogène à l'échelle des têtes de bassin versant s'homogénéise à une plus grande échelle. Cela pourrait expliquer pourquoi la relation entre la composition du paysage et certains paramètres de qualité de l'eau disparait en dessous d'une certaine taille critique de bassin versant.

Abstract

Context

Nitrogen (N) and phosphorus (P) exports from rural landscapes can cause eutrophication of inland and coastal waters. Few studies have investigated the influence of the spatial configuration of nutrient sources – i.e. the spatial arrangement of agricultural fields in headwater catchments – on N and P exports.

Objectives

This study aimed to 1) assess the influence of the spatial configuration of nutrient sources on nitrate (NO_3^-) and total phosphorus (TP) exports at the catchment scale, and 2) investigate how relationships between landscape composition (% agricultural land-use) and landscape configuration vary depending on catchment size.

Methods

We analysed NO_3^- and TP in 19 headwaters (1-14 km², Western France) every two weeks for 17 months. The headwater catchments had similar soil types, climate, and farming systems but differed in landscape composition and spatial configuration. We developed a landscape configuration index (LCI) describing the spatial organisation of nutrient sources as a function of their hydrological distance to streams and flow accumulation zones. We calibrated the LCI's two parameters to maximise the rank correlation with median concentrations of TP and NO_3^-.

Results

We found that landscape composition controlled NO_3^- exports, whereas landscape configuration controlled TP exports. For a given landscape composition, landscape spatial configuration was highly heterogeneous at small scales (<10 km^2) but became homogeneous at larger scales (>50 km^2).

Conclusions

The spatial configuration of nutrient sources influences TP but not NO_3^- exports. An ideal placement of mitigation measures to limit diffuse TP export should consider both the hydrological distance to streams and flow accumulation zones.

Keywords

Eutrophication; landscape pattern; landscape organisation; landscape composition; heterogeneity; scaling

1. Introduction

Excessive loads of nitrogen (N) and phosphorus (P) cause the eutrophication of marine and freshwater ecosystems (Dodds and Smith 2016; Le Moal et al. 2018), which threatens biodiversity and human activities (Steffen et al. 2015). In streams and rivers that drain agricultural landscapes, N and P originate mainly from fertilised agricultural fields. Water quality mitigation measures such as set-aside areas, buffer zones or cover crops often result in reduced yields or increased production costs; hence, they decrease profitability for farmers (Withers et al. 2014). It is therefore necessary to locate mitigation options where they will be most effective (Cole et al. 2020). Mechanistic models (Casal et al. 2019; McDowell et al. 2014) and methods based on statistical analysis of landscape properties (Doody et al. 2012; Hashemi et al. 2018) have been used to optimise locations of mitigation practices.

Most N and P enter the hydrographic network in headwater streams (Dodds and Oakes 2008), which represent 90% of global stream length (Downing 2012) but are rarely monitored, except for research purposes (Bishop et al. 2008). At this scale, nutrient exports vary greatly in space (Abbott et al. 2018; Temnerud and Bishop 2005). While in large (>100 km^2) catchments, both N and P exports can be statistically related to proxies of agricultural pressure, such as percentage of agricultural land-use or agricultural surplus (Dupas et al. 2015; Goyette et al. 2018), these relationships break down at the scale of headwater catchments (<20 km^2) (Bol et al. 2018; Burt and Pinay 2005). The reason why the relationship between landscape composition (percentage of agricultural land-use) and nutrient exports is scale-dependent is unclear. Identifying the factor(s) responsible for this loss of relationship, and the characteristic spatial scale at which it occurs, would help guide water quality mitigation measures at the catchment scale. In this article, we explore the hypothesis that the spatial configuration of nutrient sources – i.e. the spatial arrangement/distribution/organisation of agricultural fields, hereafter called “landscape configuration”, –influences N and P exports at the headwater catchment scale. For a given region, landscape spatial configuration can be highly heterogeneous among headwater catchments but homogeneous among larger catchments (Abbott et al. 2018; Temnerud and Bishop 2005). If verified, these two hypotheses could explain the breakdown of the relationship between agricultural pressure and nutrient exports at the headwater catchment scale.

Several authors have reviewed the influence of landscape spatial configuration on nutrient loads at multiple scales (Lintern et al. 2018; Uuemaa et al. 2007). Metrics used in landscape ecology are based on the area/density/edge, shape, isolation, interspersion, and connectivity of patches, and they have been applied to predict water quality parameters at the catchment scale (Liu et al. 2020; Shi et al. 2013; Xiao et al. 2016). However, these approaches often rely on regressions of several landscape metrics and water quality parameters, which risks over-fitting certain relationships and/or spurious correlations. Landscape spatial configuration can

also be viewed as the overlap and proximity of features such as streams, depressions, and flow accumulation areas to land-use patches (e.g. crops, forest fragments, urban fabric). In line with this concept, Peterson et al. (2011) related parameters of stream ecological conditions to multiple spatially explicit landscape "topological" metrics and found that these spatially explicit methods clearly had more predictive power than landscape composition metrics. Staponites et al. (2019), using similar metrics, suggested that the spatial organisation of nutrient sources (i.e. landscape configuration) influenced the transfer of reactive or labile water quality parameters (e.g. total phosphorus (TP), orthophosphate$^-$ and nitrite), whereas percentages of land use (i.e. landscape composition) have more predictive power for more temporally stable water quality parameters (e.g. calcium, nitrate (NO_3^-), conductivity). These results are consistent with current knowledge on transfer pathways of nutrients in catchments, with deeper flowpaths for N species than for P species (Strohmenger et al. 2020), and explains why landscape features had less influence on NO_3^- than P (Thomas and Abbott 2018). These landscape metrics, however, are relatively rigid, as topological influences (e.g. hydraulic distance to stream, surface flow accumulation, slope), whether considered in the metrics or not, cannot be weighted. In addition, certain topological features vary over a much wider range of values than others, which may obscure other features when no weighting coefficient is included in the landscape metric. For example, flow accumulation (which can have large values) can overshadow the influence of slope (which varies over a narrow range of values) in an index that considers both without weighting them.

The idea that landscape configuration influences N and P loads is the basis for the concept of critical source area (CSA), i.e. the idea that a small percentage of the agricultural area (e.g. <20% of the agricultural area within a catchment) contributes disproportionately to the nutrients transferred to streams (e.g. >80% of the load)-. CSAs are defined as the intersection of nutrient sources and hydrologically sensitive areas (Gburek and Sharpley 1998; Pionke et al. 2000). Initially defined at the sub-field scale, the concept of CSA was extended to larger scales; entire fields or subcatchments can also be classified as CSAs (Buchanan et al. 2013b; Page et al. 2005; Reaney et al. 2019; Sharpley et al. 2011; Srinivasan and McDowell 2009). Substantial uncertainties remain, however, in their delineation at all scales (Doody et al. 2012). Validation at the sub-field scale can be based on observing erosion marks (Reaney et al. 2019) or tracers (Collins et al. 2012). However, studies that validate CSA delineation based on N or P concentrations in streams and rivers are rare and are based on only a few hydrologically contrasting headwater catchments (McDowell and Srinivasan 2009; Shore et al. 2014; Thomas et al. 2016a) or larger catchments for which land-use composition is already a good predictor (Giri et al. 2018).

To address the limits of "expert-based" delineation of CSAs and the rigidity of spatially explicit landscape metrics, we developed a stochastic, data-driven approach based on 30 synoptic

samplings of 19 agricultural headwater catchments to answer two questions: i) Does landscape configuration influence N and P exports?; and ii) Does the location of CSAs depend on the hydrological distance of the nutrient source to the hydrological network, their overlap with flow accumulation areas, or both? We then investigated why some relationships between water quality parameters and landscape composition metrics break down below a certain catchment size. For this, we studied how the relationship between landscape composition and configuration varied as a function of catchment size in 500 randomly selected subcatchments in the study area.

2. Methods

2.1. Study site

The Yvel catchment is a 375 km^2 agricultural catchment of Strahler order 5 in Brittany, western France (Fig. 1). The Yvel River is the main tributary of a three million m^3 water reservoir that has been subjected to cyanobacteria blooms since the 1970s (ODEM 2012), for which N and P are deemed responsible (Shatwell and Köhler 2018).

The climate is temperate oceanic with mean annual precipitation (1998-2017) of 777 mm (standard deviation, SD=132 mm), mean annual temperature of 11.7°C (SD=0.5°C), and mean annual runoff of 254 mm (SD=143 mm). The Yvel River's discharge is monitored for 300 km^2 of its 375 km^2 (Fig. 1), and monthly mean discharge at the DREAL station J8363110 varies from 0.16 $m^3.s^{-1}$ in August to 5.60 $m^3.s^{-1}$ in February. The low-flow season generally spans from July to October while the high-flow season spans from December to May, November and June being transition months. The hydrology is controlled by the dynamics of the shallow groundwater within unconsolidated weathered material that caps impervious schist bedrock (Casquin et al. 2020). The land use is dominated by arable fields (maize and winter cereals), which cover 54% of the catchment (Fig. 1). Grasslands (21%, mainly leys in rotation), forests (18%), and urban areas (6%) comprise the rest of the catchment area. Hedgerow density is 7.1 $km.km^{-2}$. Soils in the catchment are generally shallow (<100 cm), are well-drained in the upland part of the hillslope, and are often hydromorphic in valley bottoms. The elevation varies from 33-297 m above sea level. The centre of the catchment is the flattest area (most slopes <5%), with long and regular hillslopes. In the north and south, the relief is more rugged, with shorter and steeper slopes. The southeast portion of the watershed of the catchment is forested and has the steepest slopes (5-15%). A more detailed description of the study site can be found in Casquin et al. (2020).

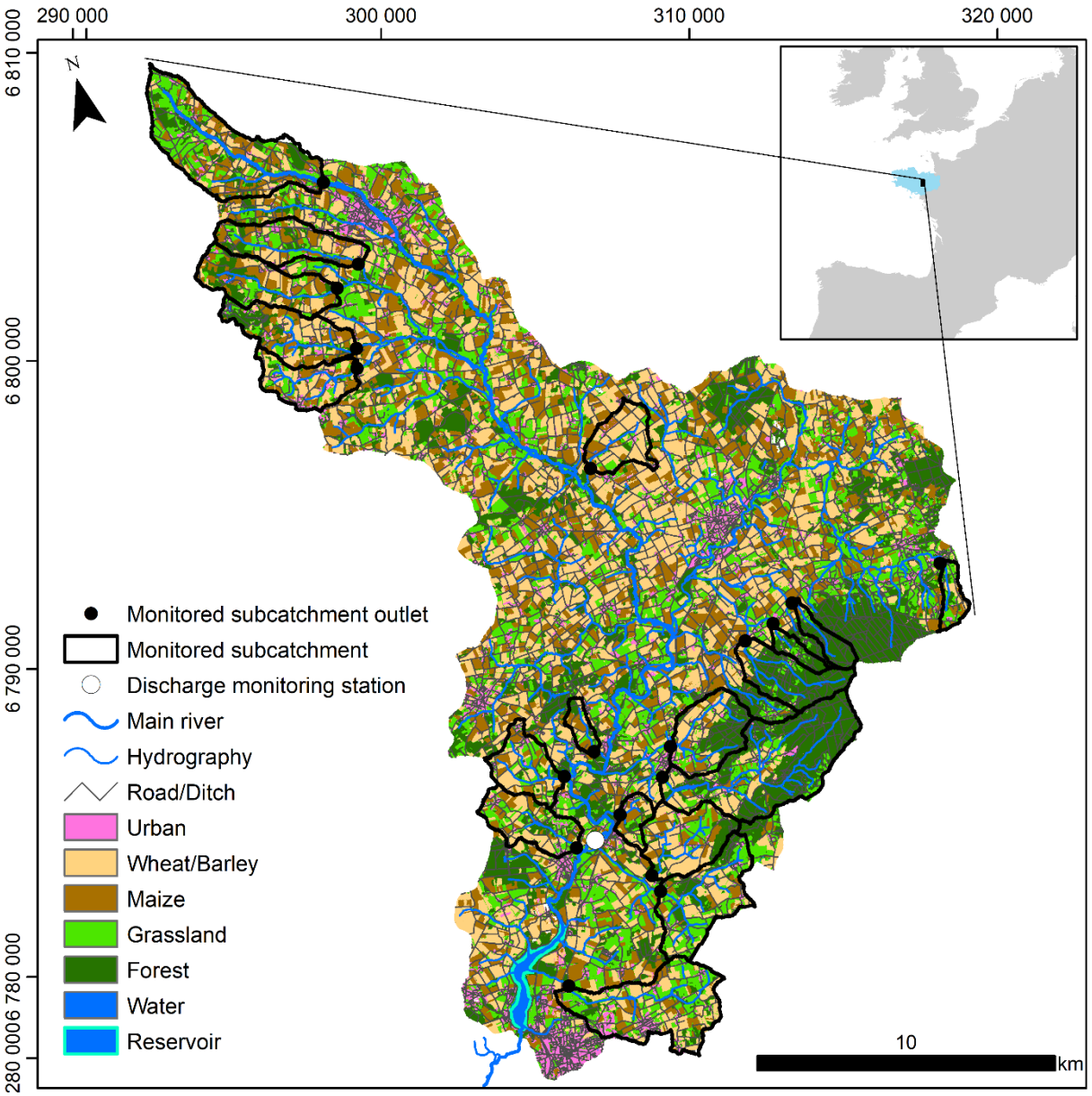


Figure 1. Monitored subcatchments, land use in 2018, hydrography and roads/ditches in the Yvel catchment. The inset shows the location of Brittany, France, in western Europe.

2.2. Subcatchment monitoring

The monitoring strategy consisted of repeated synoptic sampling of 19 subcatchments (Fig. 1). The 19 subcatchments were selected based on Strahler order (1-2), size (0.8-12.6 km^2, mean=5.1 km^2), absence of a wastewater treatment plant, and accessibility. Their percentage of agricultural land-use ranged from 17-94% (mean=74%), with mean slopes ranging from 2.7-6.6% (mean=4.9%). Together, these 19 subcatchments covered 28% of the Yvel catchment's area. All 19 monitoring stations were sampled 30 times, approximately every two weeks from April 2018 to July 2019. Samples were filtered *in situ* immediately after sampling with cellulose acetate filters of 0.20 µm pore size for nitrate (NO_3^-) analysis. All filters were rinsed in the laboratory with 20 ml of deionised water before use. An unfiltered water sample was also collected to analyse TP. The samples were transported to the laboratory in a cool box and then refrigerated at 4°C until analysis. TP was analysed within 48 h of sampling, while NO_3^- was

analysed within one week. TP was determined colorimetrically via reaction with ammonium molybdate (Murphy and Riley 1962) after digesting the samples in acidic potassium persulfate. The precision of TP measurements was ±13 µg.L^{-1}, while that of NO_3^- concentrations, analysed by ionic chromatography (Dionex, DX120), was ±4%. Previous work in the Brittany region showed that nitrate represented >85% of total N (Dupas et al., 2015). Hydrochemical data are available at https://www.hydroshare.org/resource/7c7d7f6dd1f14450883ae1c243c3c28f/ (Dupas et al. 2020).

2.3. Spatial data sources and pre-processing

To investigate the influence of landscape configuration on N and P exports, we computed a landscape metric (see section 2.4.) that considers the hydrographic network, topography and nutrient sources.

2.3.1. Hydrographic network

The hydrographic network consisted of both the “natural” stream network and the ditch network because 1) it is often difficult to distinguish a ditch from a rectified stream and 2) our synoptic sampling verified that most of the ditches were deep (> 1 m) and were active in winter (high-flow season). Ditch networks are a shortcut between agricultural areas and the "natural" river network (Ahiablame et al. 2011; Buchanan et al. 2013a). Moreover, evidence suggests that ditches act as 1st order streams when considering nutrient spiralling and can retain and remobilise N and P (Dunne et al. 2007; Hill and Robinson 2012; Smith 2009). Thus, we considered them part of the hydrographic network. We used the road network as a proxy for the ditch network, as we observed that ditches bordered all roads in the study area. Streams (permanent and intermittent) and roads were extracted from vector data (accuracy of ca. 1.5 m) provided by the *Institut National de l'Information Géographique et Forestière* (IGN) at 1:25,000 scale. We converted these vector data to raster format (spatial resolution of 10m) and aligned them with the Digital Elevation Model (DEM) for later analysis.

2.3.2. Digital Elevation Model

The DEM, with a native resolution of 5 m (IGN 2018), was resampled to 10 m using cubic splines in ArcGIS 10.6 and was used as a reference layer for the rasterization of the hydrographic network layer and nutrient sources layer. Filling was used to remove the depressions on hillslopes (Planchon and Darboux 2002), and the value "NA" was assigned to the pixels corresponding to roads and streams. We calculated flow accumulation and the hydrological distances to streams (i.e. following the surface flow paths) using the multiple flow direction algorithm (Qin et al. 2007). We chose this algorithm for its ability to generate realistic flow accumulation maps, unlike the D8 algorithm (O'Callaghan and Mark 1984).

2.3.3. Nutrient sources

We extracted the agricultural area data from the national Land Parcel Identification System (Levavasseur et al. 2016). The data are provided as a vector dataset at the 1:5,000 scale for each year since 2010 and contain field boundaries and a code that identifies the crop type. We used the 2018 dataset and verified the spatial accuracy of the agricultural area boundaries based on 50 cm orthophotos and the hydrography. We then rasterized this dataset aligned with the DEM (spatial resolution of 10m). We assigned the value 1 to agricultural areas and 0 to non-agricultural areas. We included riparian buffer strips in agricultural areas because they are recent and have been fertilised for years, and are a well-documented legacy source of nutrients in headwater catchments (Gu et al. 2018).

2.4. Landscape configuration index

We developed the landscape configuration index (LCI) (Eq. 1) to test the hypothesis that the hydrological proximity of agricultural areas to watercourses and their overlap with flow accumulation areas influence nutrient exports at the headwater catchment scale. For each monitored subcatchment, the LCI was calculated as follows:

$$LCI(a,b) = \frac{\frac{1}{n} \times \sum_{i=1}^{n} LU_i \times FAcc_i^a \times FLS_i^{-b}}{\frac{1}{N} \times \sum_{i=1}^{N} LU_i \times FAcc_i^a \times FLS_i^{-b}} \quad (Eq.1)$$

where a and b are calibrated parameters, i=1..n are the pixels of a subcatchment; i=1..N are the pixels of the entire Yvel catchment, $FAcc_i$ is the flow accumulation on pixel i (m^2), FLS_i (m) is the distance along the surface flow line from pixel i to the stream/ditch, and LU_i equals 1 if pixel i is a source of nutrients (i.e. an agricultural area), otherwise 0.

The denominator is a normalisation factor that corresponds to the mean value of the numerator for the entire Yvel catchment. When LCI > 1, a subcatchment's nutrient sources are located predominantly in flow accumulation zones and/or near streams compared to the entire Yvel catchment.

Fig. 2 presents a detailed calculations for two subcatchments with similar land-use composition, but whose LCI varies by a factor of 2 when parameters (a, b) = (1.5, 1).

By construction, when a and b equal 0 for a subcatchment, its LCI equals its percentage of agricultural land-use (i.e. the landscape composition) divided by the percentage of agricultural land-use in the entire Yvel catchment. For other values of a and b, the LCI indicates the landscape configuration. High values of parameter a increase the weight of pixels in flow accumulation zones in the LCI, while high values of parameter b increase the weight of pixels in near-stream zones.

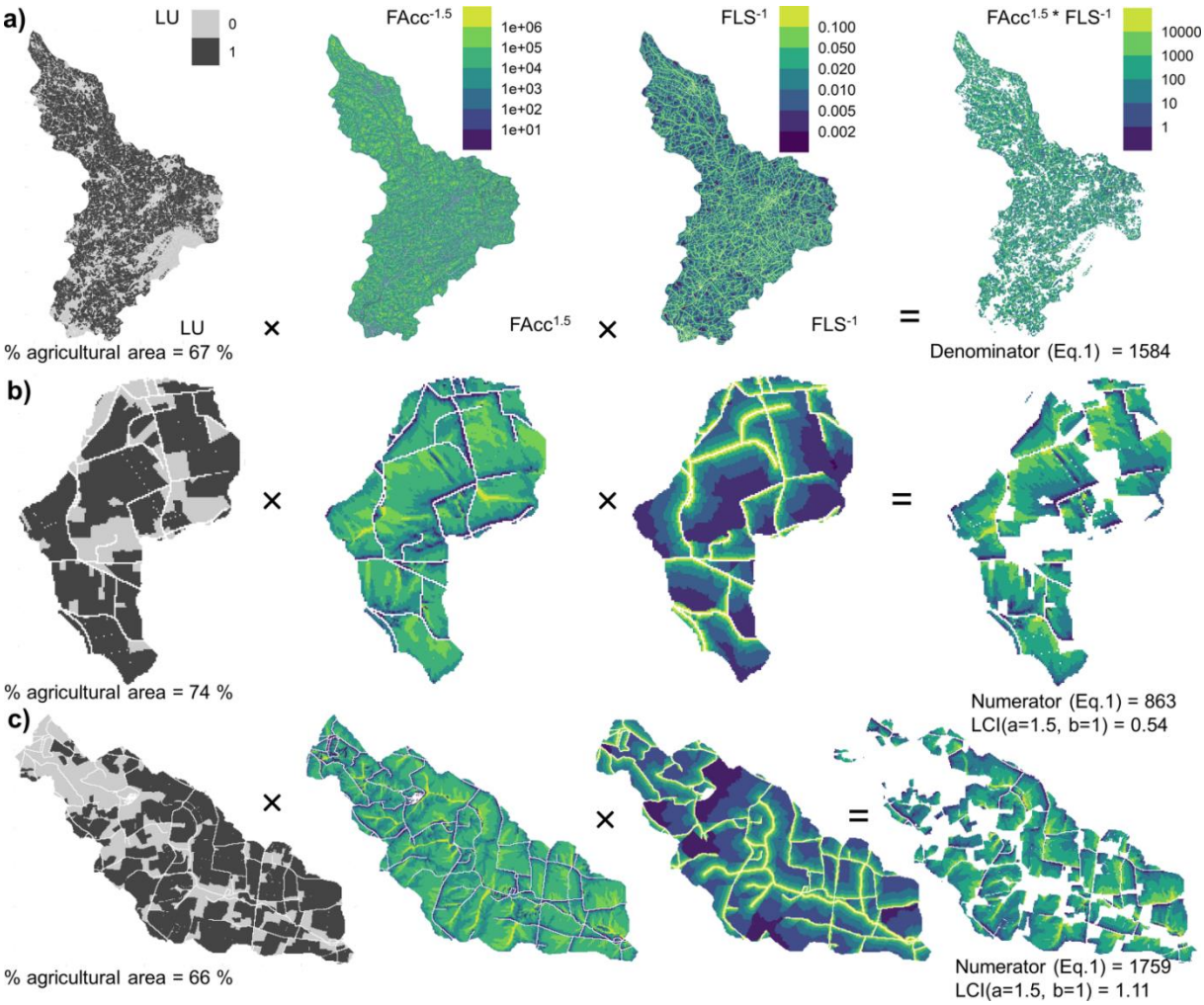


Figure 2. Steps used to calculate the LCI given a=1.5 and b=1.0 for 2 of the 19 monitored subcatchments. Example of agricultural subcatchments with similar landscape composition (% agricultural area, proportional to LCI for (a, b) = (0, 0)) but contrasting landscape configuration (LCI values for (a, b) ≠ (0, 0)). **a** Denominator (Eq. 1) calculation steps for a = 1.5 and b = 1. **b** and **c** Numerator (Eq. 1) and LCI calculation steps for a = 1.5 and b = 1 in two monitored subcatchments. Pixel colour indicates the value of the pixel for the different terms of Eq. 1.Note the logarithmic colour scale, blank is NA

2.5. Optimisation of (a, b) parameters and interpretation

We varied a and b to maximize Spearman's rank correlation (ρ) between the LCI and median NO_3^- and TP concentrations of the 19 monitored subcatchments (Fig. 3). For large values of a or b, the LCI assigns high weights to a small percentage of the area. We restricted the ranges of parameters a and b so that a few pixels with the highest FAcc and lowest FLS would not control the values of LCI. We explored the parameter space for pairs of (a, b) for which the sum of $FAcc_i^a \times FLS_i^{-b}$ in the top 5% pixels did not exceed 95% of the sum of $FAcc_i^a \times FLS_i^{-b}$ in all pixels in the Yvel catchment. We performed a systematic computation of the LCI in the 19 subcatchments, by sampling a and b every 0.1 from 0 to 2 for a and 0 to 4 for b. This lead to 595 correlations computed (for NO_3^- and for TP), when excluding the cases when too few pixels determine the total value of the LCI.

Since several of the subcatchments were intermittent, we calculated the median concentrations for the 22 dates (out of 30) when at least 17 of the 19 subcatchments were flowing, so as not to bias calculation of the median concentrations. We focused on ranks rather than concentrations because several studies have shown that concentration estimates had high uncertainty when calculated with low-frequency data (e.g. Cassidy and Jordan 2011; Moatar et al. 2020), while the ranks of subcatchments could be predicted with high degree of confidence, as they are stable across flow conditions (Abbott et al. 2018; Dupas et al. 2019, Gu et al., 2021). The result interpretation was twofold:

- The spatial configuration of sources was considered to have an effect if ρ for at least one pair (a, b) ≠ (0, 0) was statistically significant ($p < 0.05$) and substantially higher (> 0.1) than that for (a, b) = (0, 0).
- Optimal values of a and b were examined to assess the relative importance of hydrological distance to streams and flow accumulation on hillslopes.

2.6. Scaling of the optimized LCI

In order to verify the hypothesis that landscape configuration can be highly heterogeneous at small scales among subcatchments but homogeneous among larger subcatchments, we calculated the optimized LCI at the field scale, in 1km^2, and 25km^2 subcatchments of the study area. We then calculated the ratio of LCI with optimal (a, b) (landscape configuration) to LCI with (a, b) = (0, 0) (landscape composition) for 500 randomly generated subcatchments (range: 0.5-375 km^2) in the Yvel catchment. Finally, we analysed how the relationship between these two metrics evolved as catchment size increased.

3. Results

3.1. Comparison of land-use composition and configuration metrics as predictors of NO_3^- and TP concentrations in headwater catchments

Landscape composition (i.e. LCI with (a, b) = (0, 0)) predicted median NO_3^- concentrations well ($\rho=0.84$, $p<0.05$) but not those of TP ($\rho=0.33$, $p>0.05$). Varying (a, b) did not substantially improved (maximum $\rho=0.86$, for $a=0.1$ and $b=0$) the prediction of median NO_3^- concentration rank; thus, landscape composition predicted NO_3^- exports well at the headwater catchment scale, and considering landscape configuration did not improve the prediction (Fig. 3a). For NO_3^-, this result refutes our first hypothesis that the spatial configuration of nutrient sources influences nutrient exports.

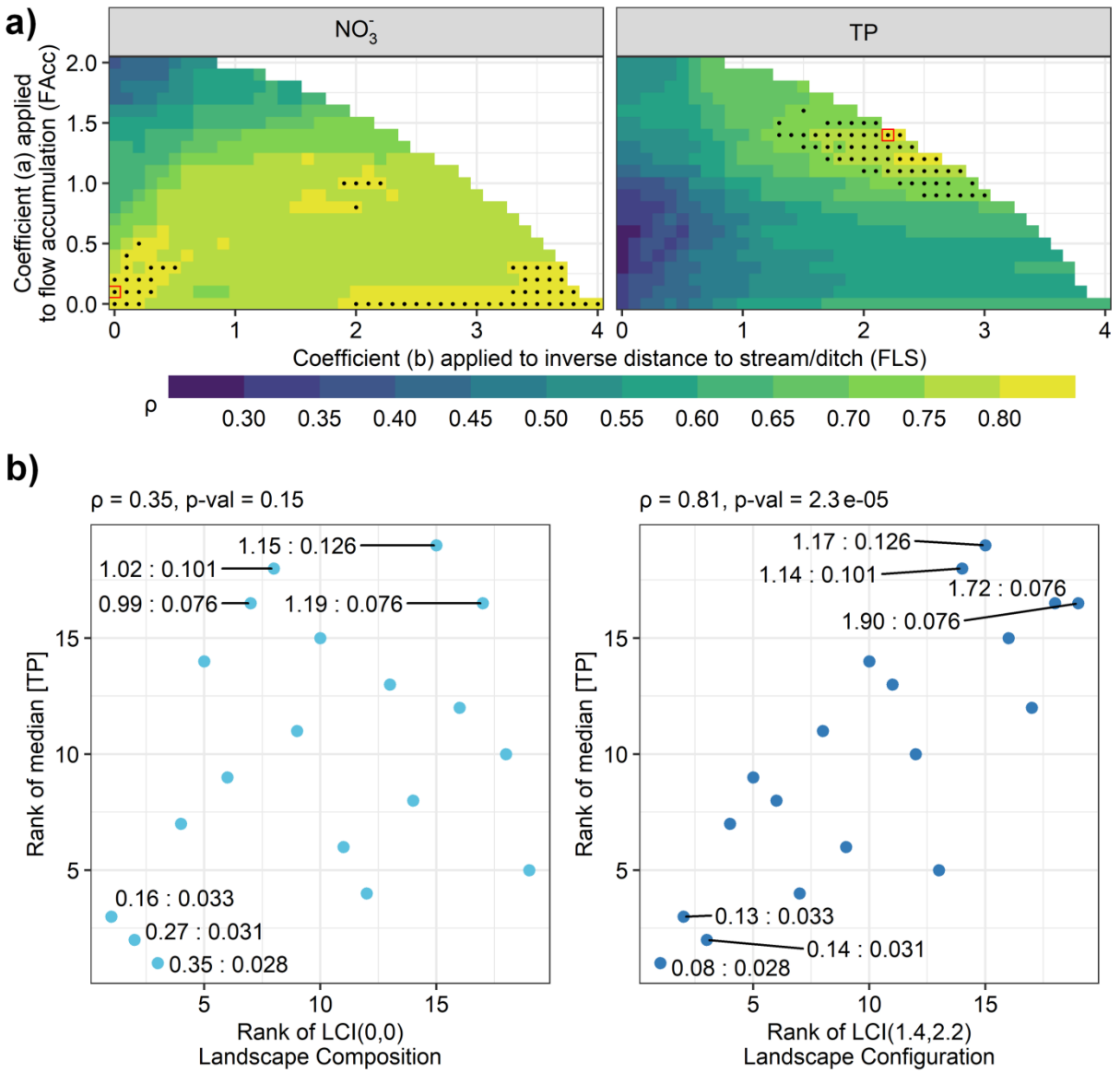


Figure 3. **a** Optimisation plans for LCI parameters a and b used to predict median concentration of NO_3^- and TP in 19 headwater catchments. Rank correlations (ρ) not shown (blank) indicate (a, b) outside of the exploration domain. For each optimisation plan, black dots indicate 10% highest ρ, red square the best correlation **b** Scatter plots between ranks of median [TP] and ranks of landscape composition (left) and optimised LCI for TP (right). Each point represents a monitored subcatchment. Annotations show LCI(a, b) values:median [TP] values

The correlation between the percentage of agricultural land and median TP concentrations ((a, b) = (0, 0)) was 0.35 (p=0.15, p>0.05) (Fig. 3b). This correlation improved as weights increased for sources near streams (ρ increased as b increased) and for sources that overlapped surface flow accumulation (ρ increased as a increased) (Fig. 3a). This confirms our first hypothesis that landscape configuration influences P exports, and agricultural areas near watercourses and that overlap surface flow accumulation areas result in larger P exports. The optimum correlation was obtained for a=1.4 and b=2.2 (ρ=0.81, p=2.2e-5, p<0.05), at the limit of the exploration domain for (a,b), which means that 5% of the area determined nearly 95% of the LCI.

Using the same parameter exploration scheme, we optimised (a, b) for TP concentrations on each sampling date (Fig. 4c). The LCI with (a, b) ≠ (0, 0) always predicted TP concentrations better than landscape composition (Fig. 4a). The correlation between the optimised LCI and TP concentrations differed significantly ($p<0.05$) from 0 for all but one sampling date, except during the low-flow periods (Fig. 4b).

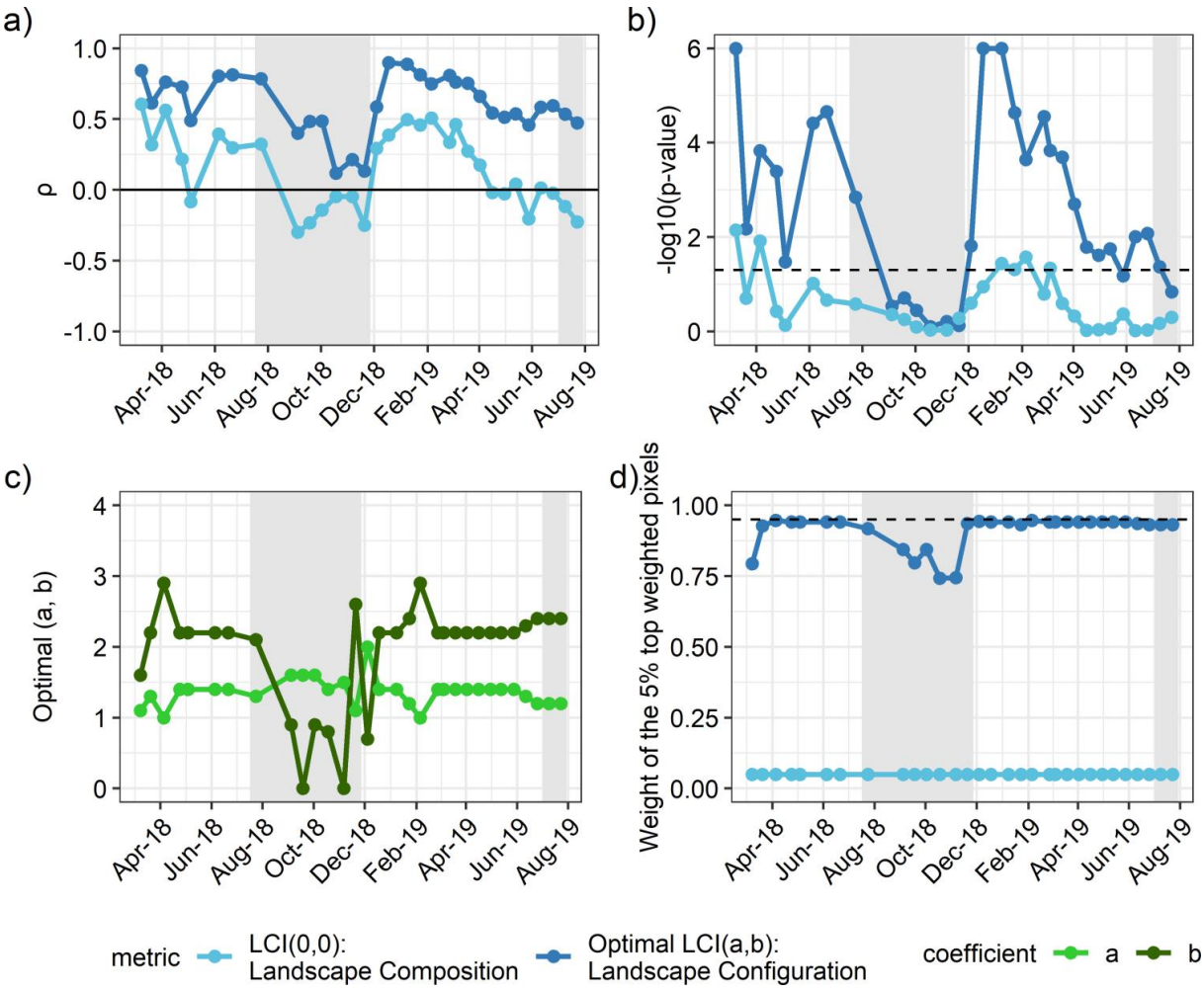


Figure 4.Comparison of landscape composition and optimised LCI as predictors of TP concentrations, for all sampling dates. **a** Spearman's rank correlation (ρ), **b** associated -log10-transformed p-values, dashed line indicates p=0.05, points above indicates significant correlation, and **c** for optimised LCI, parameters a and b applied to flow accumulation and inverse distance to the stream/ditch **d**. relative weight of the top 5% of weighted pixels. Grey areas represent low-flow periods, when two or more sampled streams were dry

During the low-flow season (Aug-Dec 2018) and beginning of the rewetting season (Jul 2019), TP concentrations in the headwaters did not correlate with the optimised LCI ($p>0.05$) (Fig. 4b). Note that 13 of the 19 streams were dry at the peak of the low-flow season. Outside the low-flow season, optimal values of parameters a and b were stable, varying little around a median value of 1.4 and 2.2, respectively. Therefore, the total weight of the top 5% of weighted area remained close to 95% (Fig. 4d), except during the low-flow season. The optimised LCI based on median TP concentrations, hereafter referred to as LCI-TP, appears to be a robust sensitivity index to determine TP CSAs across flow conditions.

3.2. Spatial aggregations of the LCI-TP

The LCI optimized for TP assigned nearly all of the weights (95%) to small areas (5%). Most of these areas were located near streams and ditches, but their width varied (Fig. 5a). The CSAs often extended ca. 100 m or more into agricultural areas, especially on long and convex hillslopes. Using LCI-TP values at the pixel level, we calculated LCI-TP_{field} as the mean LCI-TP of each agricultural field. The LCI-TP_{field} (Fig. 5b) revealed that most fields were weak sources of P (i.e. LCI-TP_{field} << 1), whereas a few fields were CSAs, as their LCI-TP_{field} exceeded 10 and even 40. The associated histogram (Fig. 5c) followed a lognormal distribution, which confirms the high variability at the field scale (5^{th} percentile-95^{th} percentile, q5-q95=2.02e-03-1.40e+01, SD=38.41). When the LCI-TP was aggregated into 1 km^2 subcatchments (LCI-TP_{1km2}) (Fig. 5d), its variability decreased drastically (Fig. 5f, min-max=0-5.79, SD=0.71). The number of subcatchments with LCI-TP_{1km2} > 1 was approximately the same as the number of subcatchments with LCI-TP_{1km2} < 1 (Fig. 5f, median=0.87), but the distribution remained lognormal. Following the same pattern, the LCI-TP aggregated into 25 km^2 subcatchments (LCI-TP_{25km2}) had even lower variability (min-max=0.64-1.44, SD=0.16): at this scale the distribution was symmetrical (normal), and no subcatchment could be considered a CSA. The information at the subfield scale (Fig. 5a) and field scale (Fig. 5b), which is relevant for farmers and catchment managers, was generated for the entire study area (https://antoine-csqn.github.io/YV1.html).

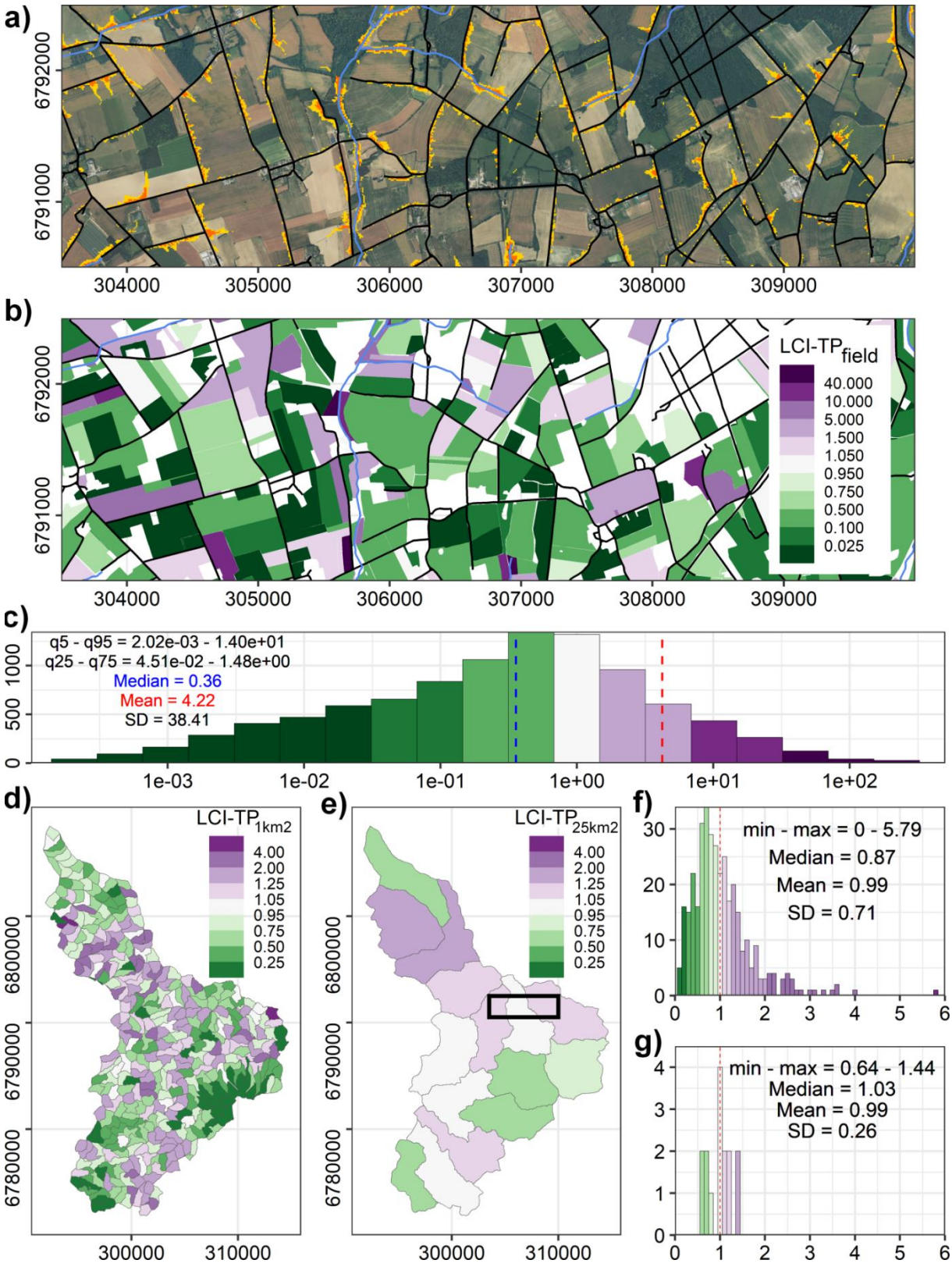


Figure 5. **a** Excerpt of the study area, (refer to black rectangle in **e** for localisation) ca. 6 km × 2 km: top 5% (yellow) and 1% (red) of weighted pixels according to LCI-TP, **b** LCI-TP aggregated at the field scale (LCI-TP $_{field}$), and **c** histogram of LCI-TP$_{field}$ values for the whole study area (note the log scale on the x-axis). **d** LCI-TP for 1 km^2 subcatchments (LCI-TP$_{1km2}$) and **e** 25 km^2 subcatchments (LCI-TP$_{25km2}$) and associated histograms (**f** and **g**), respectively

3.3. Homogenisation of the LCI-TP with increasing catchment size

We delineated 500 subcatchments within the study area based on 500 points randomly generated over the hydrographic network. For each subcatchment, we calculated the LCI-TP (i.e. the LCI for a=1.4 and b=2.2), the landscape composition index (i.e. the LCI for a=b=0), and their ratio, which we examined as a function of subcatchment area (Fig. 6).

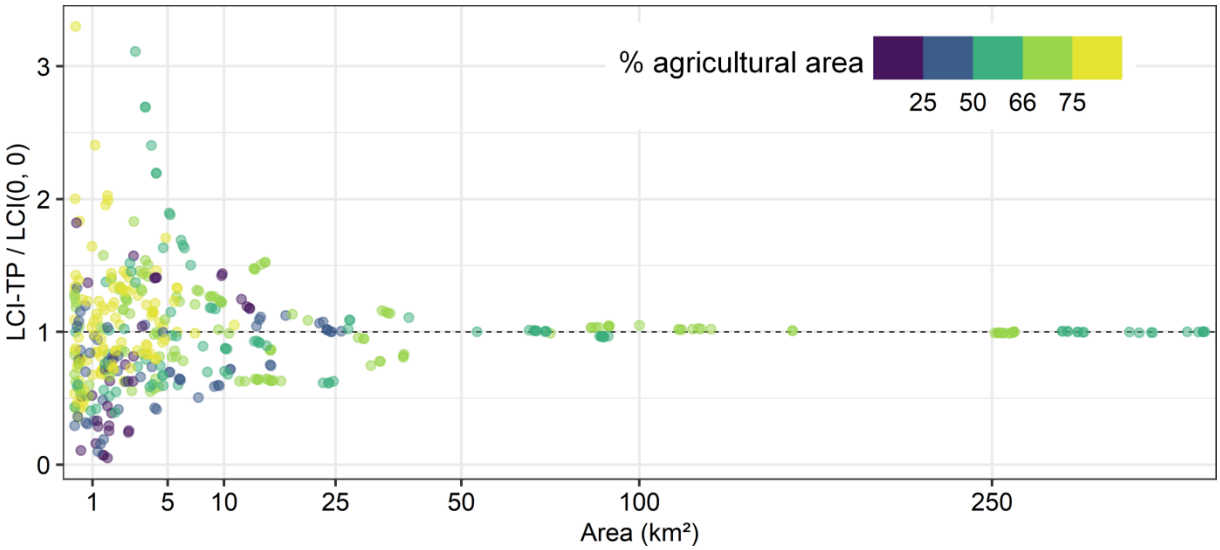


Figure 6. Ratio of the LCI-TP (LCI for a=1.4 and b=2.2) to landscape composition index (LCI for a=b=0) as a function of area (square-root-transformed x-axis) for 500 random subcatchments in the study area (points). The colour indicates the percentage of agricultural land-use in each subcatchment

This ratio varied greatly (0.02-3.37) for subcatchments smaller than 10 km^2, the typical size of 1st or 2nd order stream catchments but varied less (0.55-1.53) for subcatchments of 10-50 km^2. The high variability in this ratio, even for heavily farmed subcatchments, indicates that the landscape configuration can be re-organised to limit TP exports. For catchments larger than 50 km^2, which corresponds to 4th order rivers in the study area, the ratio converged to 1. The main implication is that for headwater catchments (<50 km^2) the correlation between landscape composition and configuration (as defined by the LCI-TP) was weak and non-significant (Fig. 1S), while for larger catchments the correlation was strong (R^2 near 1) (Fig. 1S).

4. Discussion

4.1. Spatial configuration of nutrient sources influences P but not N exports

In agricultural intensive landscapes, median NO_3^- concentrations are a proxy of N exports as spatial patterns of concentration are persistent through time (Gu et al. 2021) and NO_3^- represents most of the total N in streams (Dupas et al. 2015). Similarly, median TP concentrations are a proxy of P exports (Gu et al. 2021). Landscape composition is a strong predictor of N exports, while landscape configuration as defined here, appears to have no influence (Fig. 2a). This result agrees with previous research that indicates a strong correlation between metrics of agricultural N pressure, such as land use or the N surplus, and N concentrations in streams (Dupas et al. 2015; Kronvang et al. 2005), leaving little space for

other controlling factors, such as the landscape configuration. However, distributed process-based modelling of N fate in agricultural catchments has shown that landscape configuration can have a small influence on N concentrations (Beaujouan et al. 2002; Casal et al. 2019; McDowell et al. 2014), which may not have been captured in our study. P concentrations are not related to landscape composition (Bol et al. 2018) or even P inputs (Dupas et al. 2015; Frei et al. 2020) in headwater catchments. Multiple factors influence P transfers to streams: soil type and P content (Djodjic et al. 2004), tile-drainage (King et al. 2015a; King et al. 2015b), small ponds and hillside storage reservoirs (Schmadel et al. 2019), in-hillslope depressions (Smith and Livingston 2013), leaks from septic tanks (Withers et al. 2011) and livestock buildings, bank erosion (Kronvang et al. 2012), and ditch-dredging management (Smith and Pappas 2007).. Without considering any of these factors, our optimised LCI ranked the headwater catchments reasonably well according to their P exports (Fig. 3b), although the residuals may be explained by these other factors. We demonstrate that the spatial configuration of P sources in the landscape is critical to understand P transfer from land to streams in headwater catchments. This influence of landscape configuration for TP but not NO_3^- is consistent with knowledge on their transfer pathways: TP is mainly transferred by surface flowpaths and can therefore be intercepted by landscape buffer zones, while NO_3^- is mainly transferred by deeper flowpaths and can therefore by-pass shallow retention hotspots (Strohmenger et al. 2020). The influence of the spatial configuration of nutrient sources on P but not N concentrations in agricultural headwater streams results in high variability in N:P ratios in these ecosystems. This variability affects stream algae communities, particularly their biomasses and the relative abundances of different taxa (Pringle 1990; Stelzer and Lamberti 2001).

The observation that landscape spatial organisation influences N and P transfers is not new. Nonetheless, our approach differs from previous studies that used single or multiple regression of several landscape metrics, for example compiled in the FRAGSTATS software (McGarigal and Marks 1995), to predict nutrient exports at the catchment scale. Despite the large body of studies that use these landscape metrics (Bu et al. 2014; Lee et al. 2009; Ouyang et al. 2014; Zhang et al. 2019), several of the relationships do not have clear physical meaning, and the significant relationships differ among studies (Wang et al. 2020). We consider that these studies, taken together, are not conclusive for three reasons: i) the large number of pairwise or multiple regressions between water quality parameters and landscape metrics increases the risk of generating spurious correlations (potential ecology fallacies), ii) landscape metrics depend greatly on the resolution of GIS input data, and iii) the studies do not consider the topological dimension, which is fundamental for explaining hillslope-to-stream transfers and landscape configuration (Thomas et al. 2016b). Several approaches have integrated this topological control with the hypothesis that nutrient sources near streams (Sliva and Dudley Williams 2001; Yates et al. 2014) and/or that overlap flow accumulation areas (Peterson et al.

2011; Staponites et al. 2019) have a disproportionally higher influence on nutrient exports than other areas. While these approaches still depend on the spatial resolution of GIS data, they are “hypothesis-driven” rather than purely “data-driven”, which decreases the risk of spurious correlations. A longstanding weakness of these approaches, however, is their rigidity due to the lack of calibrated parameters. For example, the HAiFLS index (Peterson et al. 2011) and Flow-A index (Staponites et al. 2019) included both the distance to streams and flow accumulation, but the latter dominates the index value by construction, because it varies more than the former, and neither index allows both factors to be weighted by calibrated coefficients. The stochastic approach in the LCI developed here is more flexible, and we show that both hydrological distance and flow accumulation influence P transfer.

4.2. Spatial variability and temporal stability of critical source areas

One of the strongest correlation between median NO_3^- concentrations and LCI was for (a, b) = (0, 0), which shows that each source (agricultural area) contributed the same, regardless of its distance to streams or overlap with flow accumulation areas. This confirms the need to consider the entire catchment to reduce N loads in agricultural catchments. For median TP concentrations, the optimal was found for (a, b) = (1.4, 2.2), a value for which 5% of the agricultural area contributed 95% of the weight assigned by our index at the 10 m-pixel resolution. These values are similar to those found by Thomas et al. (2016a), who classified 1.6-3.4% of the catchment area (during median storm events) and 2.9-8.5% (during upper-quartile events) as prone to P transfer, based on a CSA model that also considered land use and topography as input variables. Summing the LCI-TP at the field scale indicates that the 20% of fields at highest risk represent 85% of the total weights, which are the fields on which mitigation measures should be prioritised. The distribution is asymmetrical, with 69% of fields having a mean $LCI\text{-}TP_{field}$ less than 1. This information at multiple scales can be a tool to maximise ecosystem services at the catchment scale, by reorganising landscapes to decrease P transfer without increasing the percentage of set-aside areas (Doody et al. 2016).

The shape and location of the sub-field CSAs overlap both the mandatory riparian buffer strips (5 m according to local application of the European Union Nitrate Directive (DREAL 2018)) and in-hillslope CSAs based on the Topographical Wetness Index (e.g. Page et al. 2005). Because most buffer strips in the study area were installed recently, we included them in P sources as they were enriched in P before conversion (Dodd and Sharpley 2016; Gu et al. 2017; Gu et al. 2018; Jarvie et al. 2017; Roberts et al. 2012). The location and shape of the CSAs indicate the need for new shapes of buffer zones, with variable widths and locations along ditches as well. Because buffer strips are critical sources of nutrients at the headwater catchment scale, they require new management practices. Potential solutions include sowing species that can capture more P (Roberts et al. 2020), mowing and exporting the residues each year (Fiorellino et al. 2017), and applying amendments that have high P-sorbing ability (Borno et al. 2018).

The temporal stability of the optimal parameters (a, b) for TP during the flow period is consistent with the spatial stability concept (Abbott et al. 2018), but is contrary to the concept of variable source areas (Collick et al. 2015; Dahlke et al. 2012). Our interpretation of this temporal stability is that even though the soil-to-stream connectivity varied temporally during the sampling period, the TP concentrations observed may reflect the remobilisation of sediments transferred during rare erosion events. Observing storm events that result in surface transfers requires frequent observations (Cassidy and Jordan 2011). During the low-flow dates, the correlations with LCI-TP were not significant: different sources and sinks likely dominate the influence of agricultural areas and their configuration, which predominates during the flow period. Leaks from septic tanks or animal buildings and desorption from sediments are the most likely sources of P during this ecologically sensitive period, while hydrological disconnection, uptake, and sedimentation can be sinks of P (Lannergård et al. 2020; Sandstrom et al. 2020).

4.3. Landscape homogenisation with increasing catchment size: consequences for management, monitoring and modelling

When LCI were aggregated into 1 km^2 subcatchments, which is the typical size of a 1st order catchment in the study area, the LCI-TP showed high spatial variability (Fig. 5d, 5f). This spatial variability decreased as the aggregation size increased (Fig. 5e, 5g), and landscape composition was weakly correlated with landscape configuration for catchments smaller than 50 km^2 but strongly correlated for those larger than 50 km^2 (Fig. 6, Fig. 1S). These results explain, at least partially, why relationships between water quality parameters and landscape composition metrics break down below a certain catchment size (Bol et al. 2018). They also shed light on the long-standing difficulty in upscaling from nutrient export models at the field scale to those at the catchment scale: the spatial configuration of the nutrient sources can be critical.

The variability in the LCI-TP in small subcatchments and its homogenisation in larger catchments is the expression of a degree of unstructured heterogeneity (i.e. randomness) of the spatial configuration of agricultural areas (Musolff et al. 2017). Some almost entirely agricultural subcatchments have a LCI-TP less than 1, while some mixed-land-use catchments have a LCI-TP greater than 1. The latter provides the opportunity to introduce structured heterogeneity, i.e. to reorganise agricultural activities spatially to reduce P transfers to streams (Musolff et al. 2017).

These results have implications for both modelling and monitoring. Semi-distributed models that simulate P exports from an entire catchment with simulation units smaller than 50 km^2 should include a coefficient to represent the spatial configuration of the agricultural areas. A distributed model should also consider ditches (as they are the entry point of P into the hydrographic network) and, especially, the spatial variability in P sources. When monitoring

subcatchments that are smaller than the homogenisation threshold and have similar agricultural land-use composition, the observed differences in P loads cannot be related directly to the agricultural practices or soil properties. The spatial configuration of agricultural areas appears to exert a major control on median P concentrations. This is particularly important for targeting measures to the most cost-effective fields (Doody et al. 2016) and could increase in importance due to the recent development of innovative financial tools to improve water quality, such as payment for ecosystem services schemes, whose obligation to achieve results is increasing (Hejnowicz et al. 2014). Our research provides a data-driven method to identify CSAs and thus the most cost-effective fields on which to implement mitigation measures.

The 50 km^2 landscape homogenisation threshold found in this study is similar to the 18-68 km^2 stream-concentration thresholds found by Abbott et al. (2018) for the Rance and Haut-Couesnon catchments, also located in western France. We assume that the optimised coefficients and homogenisation threshold would vary with the topo-climatic conditions and agricultural landscape characteristics. More research is needed to confirm this connection between landscape configuration and P loads in different environmental settings. Given the high heterogeneity of landscape configuration below the 50 km^2 threshold, this research calls for a spatially dense monitoring network of headwater catchments. Monitoring catchments smaller than this homogenisation threshold allow the identification of critical source headwaters, where targeted action could be implemented. We also recommend using the LCI to investigate the influence of landscape configuration on other water contaminants that are transferred mainly by surface flow paths, such as some pesticides and faecal bacteria.

Supplementary Material

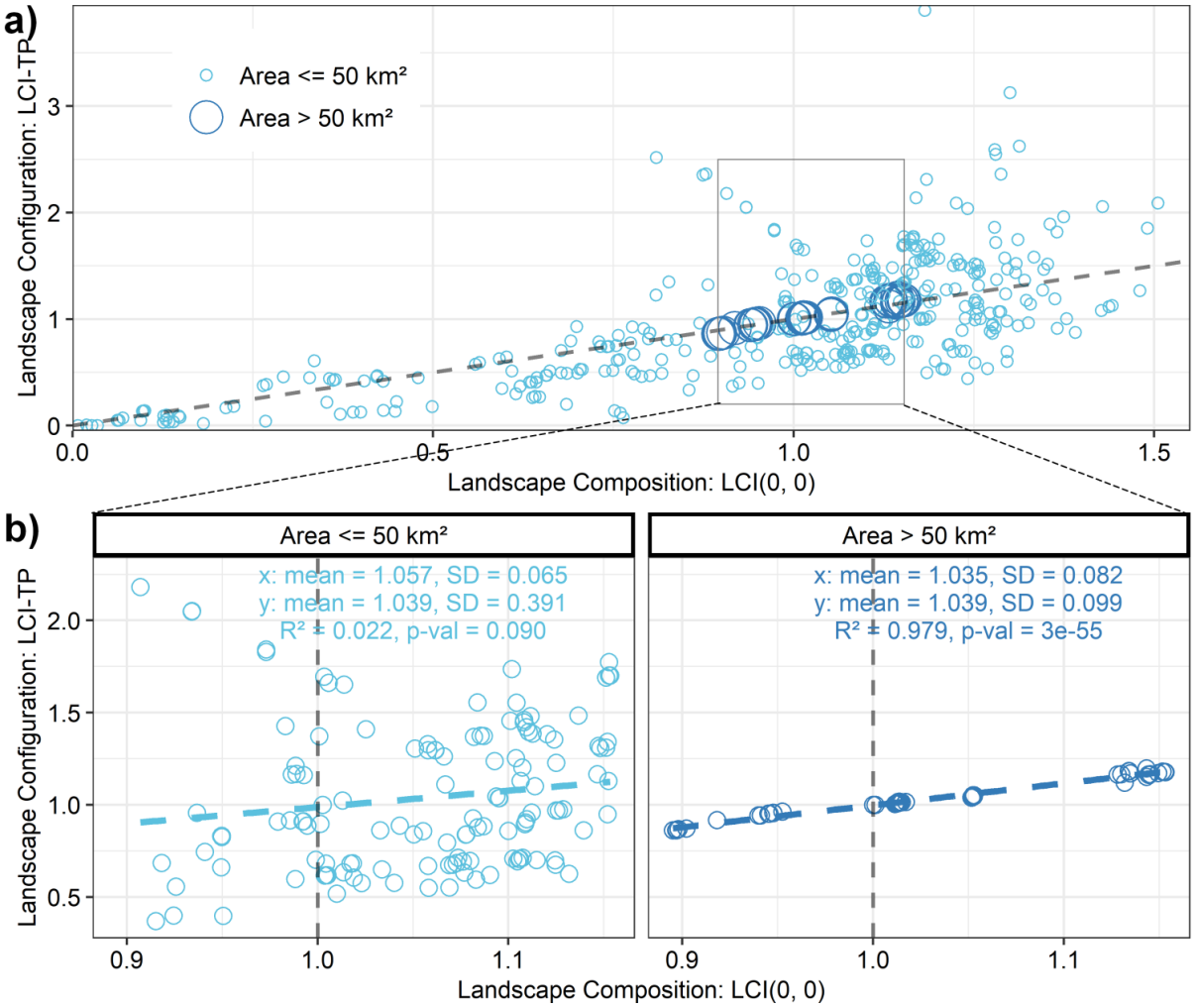


Figure S1. Landscape Configuration (LCI-TP) versus Landscape Composition (LCI(0,0)) in random subcatchments of the study site for subcatchments <= 50 km^2 (headwater) and subcatchments >50 km^2 (mesoscale) **a** Scatter plot for all the random subcatchments **b** Focus on the range in which Landscape Composition varies for subcatchments > 50 km^2 and separate regression analysis for headwater (<50 km^2) and mesoscale (>50 km^2) subcatchments. Vertical grey dashed line indicates the mean Landscape Composition of the whole study area (Yvel catchment)

References

Abbott BW et al. (2018) Unexpected spatial stability of water chemistry in headwater stream networks Ecol Lett 21:296-308 doi:10.1111/ele.12897

Ahiablame LM, Chaubey I, Smith DR, Engel BA (2011) Effect of tile effluent on nutrient concentration and retention efficiency in agricultural drainage ditches Agricultural Water Management 98:1271-1279 doi:10.1016/j.agwat.2011.03.002

Beaujouan V, Durand P, Ruiz L, Aurousseau P, Cotteret G (2002) A hydrological model dedicated to topography-based simulation of nitrogen transfer and transformation: rationale and application to the geomorphology- denitrification relationship Hydrological Processes 16:493-507 doi:10.1002/hyp.327

Bishop K, Buffam I, Erlandsson M, Fölster J, Laudon H, Seibert J, Temnerud J (2008) Aqua Incognita: the unknown headwaters Hydrological Processes 22:1239-1242 doi:10.1002/hyp.7049

Bol R et al. (2018) Challenges of Reducing Phosphorus Based Water Eutrophication in the Agricultural Landscapes of Northwest Europe Frontiers in Marine Science 5 doi:10.3389/fmars.2018.00276

Borno ML, Muller-Stover DS, Liu F (2018) Contrasting effects of biochar on phosphorus dynamics and bioavailability in different soil types Sci Total Environ 627:963-974 doi:10.1016/j.scitotenv.2018.01.283

Bu H, Meng W, Zhang Y, Wan J (2014) Relationships between land use patterns and water quality in the Taizi River basin, China Ecological Indicators 41:187-197 doi:10.1016/j.ecolind.2014.02.003

Buchanan B, Easton ZM, Schneider RL, Walter MT (2013a) Modeling the hydrologic effects of roadside ditch networks on receiving waters Journal of Hydrology 486:293-305 doi:10.1016/j.jhydrol.2013.01.040

Buchanan BP, Archibald JA, Easton ZM, Shaw SB, Schneider RL, Walter MT (2013b) A phosphorus index that combines critical source areas and transport pathways using a travel time approach Journal of Hydrology 486:123-135 doi:10.1016/j.jhydrol.2013.01.018

Burt TP, Pinay G (2005) Linking hydrology and biogeochemistry in complex landscapes Progress in Physical Geography: Earth and Environment 29:297-316 doi:10.1191/0309133305pp450ra

Casal L, Durand P, Akkal-Corfini N, Benhamou C, Laurent F, Salmon-Monviola J, Vertès F (2019) Optimal location of set-aside areas to reduce nitrogen pollution: a modelling study The Journal of Agricultural Science 156:1090-1102 doi:10.1017/s0021859618001144

Casquin A, Gu S, Dupas R, Petitjean P, Gruau G, Durand P (2020) River network alteration of C-N-P dynamics in a mesoscale agricultural catchment Sci Total Environ 749:141551 doi:10.1016/j.scitotenv.2020.141551

Cassidy R, Jordan P (2011) Limitations of instantaneous water quality sampling in surface-water catchments: Comparison with near-continuous phosphorus time-series data Journal of Hydrology 405:182-193 doi:10.1016/j.jhydrol.2011.05.020

Cole LJ, Stockan J, Helliwell R (2020) Managing riparian buffer strips to optimise ecosystem services: A review Agriculture Ecosystems & Environment 296 doi:10.1016/j.agee.2020.106891

Collick AS et al. (2015) Predicting phosphorus dynamics in complex terrains using a variable source area hydrology model Hydrological Processes 29:588-601 doi:10.1002/hyp.10178

Collins AL, Zhang Y, McChesney D, Walling DE, Haley SM, Smith P (2012) Sediment source tracing in a lowland agricultural catchment in southern England using a modified procedure combining statistical analysis and numerical modelling Sci Total Environ 414:301-317 doi:10.1016/j.scitotenv.2011.10.062

Dahlke HE, Easton ZM, Lyon SW, Todd Walter M, Destouni G, Steenhuis TS (2012) Dissecting the variable source area concept – Subsurface flow pathways and water mixing processes in a hillslope Journal of Hydrology 420-421:125-141 doi:10.1016/j.jhydrol.2011.11.052

Djodjic F, Borling K, Bergstrom L (2004) Phosphorus leaching in relation to soil type and soil phosphorus content J Environ Qual 33:678-684 doi:10.2134/jeq2004.6780
Dodd RJ, Sharpley AN (2016) Conservation practice effectiveness and adoption: unintended consequences and implications for sustainable phosphorus management Nutrient Cycling in Agroecosystems 104:373-392 doi:10.1007/s10705-015-9748-8
Dodds W, Smith V (2016) Nitrogen, phosphorus, and eutrophication in streams Inland Waters 6:155-164 doi:10.5268/iw-6.2.909
Dodds WK, Oakes RM (2008) Headwater influences on downstream water quality Environ Manage 41:367-377 doi:10.1007/s00267-007-9033-y
Doody DG, Archbold M, Foy RH, Flynn R (2012) Approaches to the implementation of the Water Framework Directive: targeting mitigation measures at critical source areas of diffuse phosphorus in Irish catchments J Environ Manage 93:225-234 doi:10.1016/j.jenvman.2011.09.002
Doody DG et al. (2016) Optimizing land use for the delivery of catchment ecosystem services Frontiers in Ecology and the Environment 14:325-332 doi:10.1002/fee.1296
Downing J (2012) Global abundance and size distribution of streams and rivers Inland Waters 2:229-236 doi:10.5268/iw-2.4.502
DREAL B (2018) Directive nitrates 5ème programme d'actions en Bretagne. http://www.bretagne.developpement-durable.gouv.fr/cinquieme-programme-d-actions-regional-directive-r837.html[Online]. Accessed 11 January 2021
Dunne EJ, Mckee KA, Clark MW, Grunwald S, Reddy KR (2007) Phosphorus in agricultural ditch soil and potential implications for water quality Journal of Soil and Water Conservation 62:244-252
Dupas R, Delmas M, Dorioz J-M, Garnier J, Moatar F, Gascuel-Odoux C (2015) Assessing the impact of agricultural pressures on N and P loads and eutrophication risk Ecological Indicators 48:396-407 doi:10.1016/j.ecolind.2014.08.007
Dupas R, Minaudo C, Abbott BW (2019) Stability of spatial patterns in water chemistry across temperate ecoregions Environmental Research Letters 14:074015 doi:10.1088/1748-9326/ab24f4
Dupas R, S. Gu, A. Casquin, G. Gruau, P. Petitjean, P. Durand (2020) Repeated synoptic sampling for water chemistry monitoring in the Yvel catchment, northwestern France Hydroshare url:http://www.hydroshare.org/resource/7c7d7f6dd1f14450883ae1c243c3c28f
Fiorellino N, Kratochvil R, Coale F (2017) Long-Term Agronomic Drawdown of Soil Phosphorus in Mid-Atlantic Coastal Plain Soils Agronomy Journal 109:455-461 doi:10.2134/agronj2016.07.0409
Frei RJ et al. (2020) Predicting Nutrient Incontinence in the Anthropocene at Watershed Scales Frontiers in Environmental Science 7 doi:10.3389/fenvs.2019.00200
Gburek WJ, Sharpley AN (1998) Hydrologic Controls on Phosphorus Loss from Upland Agricultural Watersheds Journal of Environmental Quality 27:267-277 doi:10.2134/jeq1998.00472425002700020005x
Giri S, Qiu Z, Zhang Z (2018) Assessing the impacts of land use on downstream water quality using a hydrologically sensitive area concept Journal of Environmental Management 213:309-319 doi:10.1016/j.jenvman.2018.02.075
Goyette J-O, Bennett EM, Maranger R (2018) Differential influence of landscape features and climate on nitrogen and phosphorus transport throughout the watershed Biogeochemistry 142:155-174 doi:10.1007/s10533-018-0526-y
Gu S et al. (2017) Release of dissolved phosphorus from riparian wetlands: Evidence for complex interactions among hydroclimate variability, topography and soil properties Sci Total Environ 598:421-431 doi:10.1016/j.scitotenv.2017.04.028
Gu S, Gruau G, Malique F, Dupas R, Petitjean P, Gascuel-Odoux C (2018) Drying/rewetting cycles stimulate release of colloidal-bound phosphorus in riparian soils Geoderma 321:32-41 doi:10.1016/j.geoderma.2018.01.015
Gu S, Casquin A, Dupas R, Abbott BW, Petitjean P, Durand P, Gruau, G (2021) Spatial Persistence of water chemistry patterns across flow conditions in a mesoscale agricultural catchment. Water Resources Research 57 doi: 10.1029/2020WR029053

Hashemi F, Olesen JE, Hansen AL, Borgesen CD, Dalgaard T (2018) Spatially differentiated strategies for reducing nitrate loads from agriculture in two Danish catchments J Environ Manage 208:77-91 doi:10.1016/j.jenvman.2017.12.001
Hejnowicz AP, Raffaelli DG, Rudd MA, White PCL (2014) Evaluating the outcomes of payments for ecosystem services programmes using a capital asset framework Ecosystem Services 9:83-97 doi:10.1016/j.ecoser.2014.05.001
Hill CR, Robinson JS (2012) Phosphorus flux from wetland ditch sediments Sci Total Environ 437:315-322 doi:10.1016/j.scitotenv.2012.06.109
IGN (2018) RGE ALTI Version 2.0 Les Modèles numériques 3D url: https://geoservices.ign.fr/ressources_documentaires/Espace_documentaire/MODELES_3D/RGE_ALTI/DL_RGEALTI_2-0.pdf. Accessed 11 January 2021
Jarvie HP, Johnson LT, Sharpley AN, Smith DR, Baker DB, Bruulsema TW, Confesor R (2017) Increased Soluble Phosphorus Loads to Lake Erie: Unintended Consequences of Conservation Practices? J Environ Qual 46:123-132 doi:10.2134/jeq2016.07.0248
King KW, Williams MR, Fausey NR (2015a) Contributions of systematic tile drainage to watershed-scale phosphorus transport J Environ Qual 44:486-494 doi:10.2134/jeq2014.04.0149
King KW et al. (2015b) Phosphorus transport in agricultural subsurface drainage: a review J Environ Qual 44:467-485 doi:10.2134/jeq2014.04.0163
Kronvang B, Audet J, Baattrup-Pedersen A, Jensen HS, Larsen SE (2012) Phosphorus load to surface water from bank erosion in a Danish lowland river basin J Environ Qual 41:304-313 doi:10.2134/jeq2010.0434
Kronvang B, Jeppesen E, Conley DJ, Søndergaard M, Larsen SE, Ovesen NB, Carstensen J (2005) Nutrient pressures and ecological responses to nutrient loading reductions in Danish streams, lakes and coastal waters Journal of Hydrology 304:274-288 doi:10.1016/j.jhydrol.2004.07.035
Lannergård EE, Agstam-Norlin O, Huser BJ, Sandström S, Rakovic J, Futter MN (2020) New Insights Into Legacy Phosphorus From Fractionation of Streambed Sediment Journal of Geophysical Research: Biogeosciences 125 doi:10.1029/2020jg005763
Le Moal M et al. (2018) Eutrophication: A new wine in an old bottle? Sci Total Environ 651:1-11 doi:10.1016/j.scitotenv.2018.09.139
Lee S-W, Hwang S-J, Lee S-B, Hwang H-S, Sung H-C (2009) Landscape ecological approach to the relationships of land use patterns in watersheds to water quality characteristics Landscape and Urban Planning 92:80-89 doi:10.1016/j.landurbplan.2009.02.008
Levavasseur F et al. (2016) RPG Explorer: A new tool to ease the analysis of agricultural landscape dynamics with the Land Parcel Identification System Computers and Electronics in Agriculture 127:541-552 doi:10.1016/j.compag.2016.07.015
Lintern A et al. (2018) Key factors influencing differences in stream water quality across space Wiley Interdisciplinary Reviews: Water 5:e1260 doi:10.1002/wat2.1260
Liu J, Liu X, Wang Y, Li Y, Jiang Y, Fu Y, Wu J (2020) Landscape composition or configuration: which contributes more to catchment hydrological flows and variations? Landsc Ecol 35:1531-1551 doi:10.1007/s10980-020-01035-3
McDowell RW, Moreau P, Salmon-Monviola J, Durand P, Leterme P, Merot P (2014) Contrasting the spatial management of nitrogen and phosphorus for improved water quality: Modelling studies in New Zealand and France European Journal of Agronomy 57:52-61 doi:10.1016/j.eja.2013.09.011
McDowell RW, Srinivasan MS (2009) Identifying critical source areas for water quality: 2. Validating the approach for phosphorus and sediment losses in grazed headwater catchments Journal of Hydrology 379:68-80 doi:10.1016/j.jhydrol.2009.09.045
McGarigal K, Marks BJ (1995) FRAGSTATS: spatial pattern analysis program for quantifying landscape structure vol 351. doi:10.2737/PNW-GTR-351
Moatar F et al. (2020) Stream Solutes and Particulates Export Regimes: A New Framework to Optimize Their Monitoring Frontiers in Ecology and Evolution 7 doi:10.3389/fevo.2019.00516
Murphy J, Riley JP (1962) A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters Analytica Chimica Acta 27:31-36 doi:10.1016/s0003-2670(00)88444-5

Musolff A, Fleckenstein JH, Rao PSC, Jawitz JW (2017) Emergent archetype patterns of coupled hydrologic and biogeochemical responses in catchments Geophysical Research Letters 44:4143-4151 doi:10.1002/2017gl072630
O'Callaghan JF, Mark DM (1984) The extraction of drainage networks from digital elevation data Computer Vision, Graphics, and Image Processing 28:323-344 doi:10.1016/s0734-189x(84)80011-0
ODEM (2012) Apports de phosphore et proliférations de cyanobactéries dans le Lac au Duc (Morbihan).
Ouyang W, Song K, Wang X, Hao F (2014) Non-point source pollution dynamics under long-term agricultural development and relationship with landscape dynamics Ecological Indicators 45:579-589 doi:10.1016/j.ecolind.2014.05.025
Page T et al. (2005) Spatial variability of soil phosphorus in relation to the topographic index and critical source areas: sampling for assessing risk to water quality J Environ Qual 34:2263-2277 doi:10.2134/jeq2004.0398
Peterson EE, Sheldon F, Darnell R, Bunn SE, Harch BD (2011) A comparison of spatially explicit landscape representation methods and their relationship to stream condition Freshwater Biology 56:590-610 doi:10.1111/j.1365-2427.2010.02507.x
Pionke HB, Gburek WJ, Sharpley AN (2000) Critical source area controls on water quality in an agricultural watershed located in the Chesapeake Basin Ecological Engineering 14:325-335 doi:10.1016/s0925-8574(99)00059-2
Planchon O, Darboux F (2002) A fast, simple and versatile algorithm to fill the depressions of digital elevation models Catena 46:159-176
Pringle CM (1990) Nutrient Spatial Heterogeneity: Effects on Community Structure, Physiognomy, and Diversity of Stream Algae Ecology 71:905-920 doi:10.2307/1937362
Qin C, Zhu AX, Pei T, Li B, Zhou C, Yang L (2007) An adaptive approach to selecting a flow-partition exponent for a multiple-flow-direction algorithm International Journal of Geographical Information Science 21:443-458 doi:10.1080/13658810601073240
Reaney SM, Mackay EB, Haygarth PM, Fisher M, Molineux A, Potts M, Benskin CMH (2019) Identifying critical source areas using multiple methods for effective diffuse pollution mitigation J Environ Manage 250:109366 doi:10.1016/j.jenvman.2019.109366
Roberts WM, Stutter MI, Haygarth PM (2012) Phosphorus retention and remobilization in vegetated buffer strips: a review J Environ Qual 41:389-399 doi:10.2134/jeq2010.0543
Roberts WM, George TS, Stutter MI, Louro A, Ali M, Haygarth PM. (2020) Phosphorus leaching from riparian soils with differing management histories under three grass species. J. Environ. Qual. 49: 74-84 doi: 10.1002/jeq2.20037
Sandstrom S, Futter MN, Kyllmar K, Bishop K, O'Connell DW, Djodjic F (2020) Particulate phosphorus and suspended solids losses from small agricultural catchments: Links to stream and catchment characteristics Sci Total Environ 711:134616 doi:10.1016/j.scitotenv.2019.134616
Schmadel NM, Harvey JW, Schwarz GE, Alexander RB, Gomez-Velez JD, Scott D, Ator SW (2019) Small Ponds in Headwater Catchments Are a Dominant Influence on Regional Nutrient and Sediment Budgets Geophysical Research Letters 46:9669-9677 doi:10.1029/2019gl083937
Sharpley AN, Kleinman PJA, Flaten DN, Buda AR (2011) Critical source area management of agricultural phosphorus: experiences, challenges and opportunities Water Science and Technology 64:945-952 doi:10.2166/wst.2011.712
Shatwell T, Köhler J (2018) Decreased nitrogen loading controls summer cyanobacterial blooms without promoting nitrogen-fixing taxa: Long-term response of a shallow lake Limnol Oceanogr 64 doi:10.1002/lno.11002
Shi ZH, Ai L, Li X, Huang XD, Wu GL, Liao W (2013) Partial least-squares regression for linking land-cover patterns to soil erosion and sediment yield in watersheds Journal of Hydrology 498:165-176 doi:10.1016/j.jhydrol.2013.06.031
Shore M, Jordan P, Mellander PE, Kelly-Quinn M, Wall DP, Murphy PN, Melland AR (2014) Evaluating the critical source area concept of phosphorus loss from soils to water-bodies in agricultural catchments Sci Total Environ 490:405-415 doi:10.1016/j.scitotenv.2014.04.122

Sliva L, Dudley Williams D (2001) Buffer Zone versus Whole Catchment Approaches to Studying Land Use Impact on River Water Quality Water Research 35:3462-3472 doi:10.1016/s0043-1354(01)00062-8
Smith DR (2009) Assessment of in-stream phosphorus dynamics in agricultural drainage ditches Sci Total Environ 407:3883-3889 doi:10.1016/j.scitotenv.2009.02.038
Smith DR, Livingston SJ (2013) Managing farmed closed depressional areas using blind inlets to minimize phosphorus and nitrogen losses Soil Use and Management 29:94-102 doi:10.1111/j.1475-2743.2012.00441.x
Smith DR, Pappas EA (2007) Effect of ditch dredging on the fate of nutrients in deep drainage ditches of the Midwestern United States Journal of Soil and Water Conservation 62:252-261
Srinivasan MS, McDowell RW (2009) Identifying critical source areas for water quality: 1. Mapping and validating transport areas in three headwater catchments in Otago, New Zealand Journal of Hydrology 379:54-67 doi:10.1016/j.jhydrol.2009.09.044
Staponites LR, Bartak V, Bily M, Simon OP (2019) Performance of landscape composition metrics for predicting water quality in headwater catchments Sci Rep 9:14405 doi:10.1038/s41598-019-50895-6
Steffen W et al. (2015) Sustainability. Planetary boundaries: guiding human development on a changing planet Science 347:1259855 doi:10.1126/science.1259855
Stelzer RS, Lamberti GA (2001) Effects of N: P ratio and total nutrient concentration on stream periphyton community structure, biomass, and elemental composition Limnol Oceanogr 46:356-367 doi:10.4319/lo.2001.46.2.0356
Strohmenger L et al. (2020) Multitemporal Relationships Between the Hydroclimate and Exports of Carbon, Nitrogen, and Phosphorus in a Small Agricultural Watershed Water Resources Research 56 doi:10.1029/2019wr026323
Temnerud J, Bishop K (2005) Spatial variation of streamwater chemistry in two Swedish boreal catchments: implications for environmental assessment Environ Sci Technol 39:1463-1469 doi:10.1021/es040045q
Thomas IA et al. (2016a) A sub-field scale critical source area index for legacy phosphorus management using high resolution data Agriculture, Ecosystems & Environment 233:238-252 doi:10.1016/j.agee.2016.09.012
Thomas Z, Abbott BW (2018) Hedgerows reduce nitrate flux at hillslope and catchment scales via root uptake and secondary effects J Contam Hydrol 215:51-61 doi:10.1016/j.jconhyd.2018.07.002
Thomas Z, Abbott BW, Troccaz O, Baudry J, Pinay G (2016b) Proximate and ultimate controls on carbon and nutrient dynamics of small agricultural catchments Biogeosciences 13:1863-1875 doi:10.5194/bg-13-1863-2016
Uuemaa E, Roosaare J, Mander Ü (2007) Landscape metrics as indicators of river water quality at catchment scale Hydrology Research 38:125-138 doi:10.2166/nh.2007.002
Wang M, Wang Y, Li Y, Liu X, Liu J, Wu J (2020) Natural and anthropogenic determinants of riverine phosphorus concentration and loading variability in subtropical agricultural catchments Agriculture Ecosystems & Environment 287 doi:10.1016/j.agee.2019.106713
Withers P, Neal C, Jarvie H, Doody D (2014) Agriculture and Eutrophication: Where Do We Go from Here? Sustainability 6:5853-5875 doi:10.3390/su6095853
Withers PJ, Jarvie HP, Stoate C (2011) Quantifying the impact of septic tank systems on eutrophication risk in rural headwaters Environ Int 37:644-653 doi:10.1016/j.envint.2011.01.002
Xiao R, Wang G, Zhang Q, Zhang Z (2016) Multi-scale analysis of relationship between landscape pattern and urban river water quality in different seasons Sci Rep 6:25250 doi:10.1038/srep25250
Yates AG, Brua RB, Corriveau J, Culp JM, Chambers PA (2014) Seasonally Driven Variation in Spatial Relationships between Agricultural Land Use and in-Stream Nutrient Concentrations River Research and Applications 30:476-493 doi:10.1002/rra.2646
Zhang W, Pueppke SG, Li H, Geng J, Diao Y, Hyndman DW (2019) Modeling phosphorus sources and transport in a headwater catchment with rapid agricultural expansion Environ Pollut 255 doi:10.1016/j.envpol.2019.113273

Chapitre 4 – Partie II: Influence des cultures annuelles, prairies et bandes tampons sur les exports de Carbone Organique Dissout, Nitrate, et fractions du Phosphore

1. Introduction

La méthodologie mise au point dans le Chapitre 4, ainsi que les informations sur les cultures disponibles dans les fichiers mis à disposition par l'Agence de services et de paiement permettent d'affiner les résultats et de s'intéresser à plusieurs questions non traitées dans l'article. Celui-ci avait pour objectif de déterminer l'influence de la configuration des surfaces agricoles totales sur les concentrations médianes de phosphore total (TP) et de nitrate (NO_3^-), en incluant dans ces surfaces agricoles cultures annuelles, prairies et bandes tampons. Dans ce complément, nous explorons l'influence de différentes catégories de sources (cultures annuelles, prairies et bandes tampons prises séparément) sur les concentrations médianes de Carbone organique dissout (DOC), NO_3^-, Phosphore dissout total (TDP) et Phosphore particulaire (PP).

La configuration spatiale des surfaces agricoles influence les concentrations médianes de TP à l'exutoire des têtes de bassin versant. La proportion de surfaces agricoles, elle, est un bon prédicteur de la concentration médiane de NO_3^-. Le DOC est un paramètre de la qualité de l'eau important : il a des implications sur le cycle global du carbone (Tranvik et al., 2018), il participe à la mobilité des pesticides dans les versants (Flores-Cespedes et al., 2002) et est susceptible de former de nombreux composants rendant l'eau impropre à la consommation lors des traitements visant à potabiliser l'eau brute (Krasner et al., 1989). Il est produit dans les zones humides ripariennes (Musolff et al., 2018; Wen et al., 2020) qui sont aussi des lieux de remobilisation et d'export de phosphore dissout (Dupas, 2017; Gu et al., 2017; Gu et al., 2018). Au contraire de l'azote (N) et du phosphore (P), la localisation des zones source de DOC est plutôt déterminée par la topographie (bas-fond) que par l'usage des sols. Ayant déjà des éléments de réponses sur les sources « critiques » de NO_3^- et de TP à l'échelle du versant, nous allons examiner si l'indice de configuration du paysage permet de mettre en évidence de telles zones pour le DOC.

La vocation du territoire du bassin versant de l'Yvel est agricole et il semble inenvisageable de diminuer drastiquement la proportion de ces surfaces agricoles dans le paysage. Cependant, la diversité de ces surfaces offre peut-être l'opportunité de relocaliser les cultures les plus exportatrices de phosphore. Afin de proposer des stratégies d'optimisation spatiale au niveau intra-versant, mais aussi de savoir si ces stratégies seront susceptibles de réduire les concentrations de nutriments l'année même ou bien plusieurs années plus tard, nous allons nous intéresser aux questions suivantes :

- Une catégorie de surface agricole est-elle plus susceptible d'exporter vers le cours d'eau de l'azote ou bien du phosphore ?
- Est-ce l'assolement au moment de l'échantillonnage ou bien l'assolement moyen pendant plusieurs années avant l'échantillonnage qui influence le plus ?

En nous basant sur les principales voies de transfert du carbone et des nutriments (C-N-P) dans les petits bassins versants agricoles, nous avons formulé quelques hypothèses avant de réaliser ce travail :

- Les cultures annuelles exportent plus de NO_3^- et plus de TP (PP et TDP) que les prairies.
- L'assolement des dix dernières années influence plus les transferts de NO_3^- tandis que celui au moment de l'échantillonnage influence plus les transferts de TP. En effet, les temps de transit sont plus élevés entre la source et le cours d'eau pour le NO_3^- (transfert via la nappe) que pour le P (mobilisation et transfert direct depuis le sol des versants).
- Les sources critiques du TDP et du DOC se recoupent partiellement.

2. Méthodes

2.1. Préparation des fichiers « sources »

Les fichiers du Registre Parcellaire Graphique (RPG) sont des données géo-localisées rendues publiques pour chaque année civile et associent culture majoritaire récoltée et limites des ilots (plusieurs parcelles) de 2006 à 2014 et limites des parcelles depuis 2015. Au moment de la réalisation de ce travail, le dernier fichier RPG disponible est celui de l'année 2018, tandis que la campagne d'échantillonnage s'est déroulée de Mars 2018 à Juillet 2019. Pour chaque parcelle ou ilot, un code, appelé « Code groupe » identifie la culture (ou le groupe de culture) majoritaire de l'ilot ou bien de la parcelle (Table 1) pendant l'année écoulée.

Certaines cultures sont minoritaires sur le bassin versant de l'Yvel mais représentent tout de même une surface non négligeable. Pour cela, chaque culture a été classée dans une des 4 catégories plus large : cultures d'hiver, cultures d'été, prairies et bandes tampons (Table 2). Ces catégories permettent d'affiner le qualificatif de « surface agricole » tout en évitant de considérer chaque culture dans le détail. Une distinction est maintenue entre les cultures d'hiver et les cultures d'été car les périodes les plus sensibles pour les des transferts des nutriments vers la nappe et les cours d'eau ont lieu à des moments différents de l'année. Les bandes tampons (ou bandes enherbées) sont une catégorie à part car elles correspondent à un itinéraire technique spécifique (pas de labour, pas d'apport d'engrais récent, culture généralement non exportée) ainsi qu'à un positionnement dans le versant singulier (en bord des cours d'eau).

Table 1. Cultures présentes dans le bassin versant de l'Yvel et catégories associées (culture d'hiver, culture d'été, prairie ou bandes enherbées).

Code Groupe	Nom	Culture d'hiver	Culture d'été	Prairie	Bandes enherbées
0	Non renseigné	NA	NA	NA	NA
1	Blé tendre	1	0	0	0
2	Maïs	0	1	0	0
3	Orge	1	0	0	0
4	Autres céréales (Avoine, Blé dur, Sarrasin, Seigle, Sorgho, etc.)	1	0	0	0
5	Colza	1	0	0	0
6	Tournesol	0	1	0	0
7	Autres oléagineux (Lin, Chanvre, Soja, etc.)	1	0	0	0
8	Protéagineux (Féveroles, Lupin, Pois, Fourrage)	0	1	0	0
9	Plantes à Fibre	0	1	0	0
10	*Semences*	0	1	0	0
11	Gel	0	0	0	1
13	*Autres Gels*	0	0	1	0
15	Légumineuses à grains (Lentilles, Pois-chiches, vesces, etc.)	1	0	0	0
16	Fourrage	0	0	1	0
17	Estives / Landes	0	0	1	0
18	Prairies permanentes	0	0	1	0
19	Prairies temporaires	0	0	1	0
20	Vergers	0	0	1	0
22	Fruits à coques	0	0	1	0
24	Autres cultures industrielles (moutarde, betterave sucrière, autres fleurs)	0	0	1	0
25	Légumes fleurs (Légumes industriels, Oignons, PdT, Choux-fleurs, etc.)	0	1	0	0
27	*Arboriculture*	0	0	1	0
28	Divers (Bande tampon, usages non agricoles, sylviculture, etc.)	0	0	0	1

Pour obtenir l'assolement pour l'année 2019, des données issues de la télédétection (Inglada et al., 2017) ont été utilisées. La délimitation des parcelles de 2018 est superposée à ces données : la proportion de pixels majoritaire dans chaque parcelle détermine le code groupe et la catégorie associée selon la Table 2. Quelques approximations sont nécessaires, par exemple la différence entre une prairie temporaire et une prairie permanente n'est pas réalisable. Toutes les parcelles marquées comme « prairie » sont donc associées à des prairies temporaires, majoritaires dans le bassin versant de l'Yvel. « NA » code les surfaces non agricoles.

Table 2. Table de conversion des valeurs issues de la télédétection en code groupe RPG correspondant.

Code OCS	Nom OCS	Code groupe (RPG) associé	Nom code groupe RPG
0	non renseigné	0	Non renseigné
1	bâti dense	0	NA
2	bâti diffus	0	NA
3	ZI etZAC	0	NA
4	route	0	NA
5	colza	5	Colza
6	céréales à pailles	1	Blé tendre
7	protéagineux	8	Protéagineux (Féveroles, Lupin, Pois, Fourrage)
8	soja	7	Autres oléagineux (Lin, Chanvre, Soja, etc.)
9	tournesol	6	Tournesol
10	mais	2	Maïs
11	riz	0	Non renseigné
12	tubercules	25	Légumes fleurs (Légumes industriels, Oignons, PdT, Choux-fleurs, etc.)
13	prairie	19	Prairies temporaires
14	verger	20	Vergers
15	vigne	20	Vergers
16	forêt de feuillus	0	NA
17	forêt de conifères	0	NA
18	pelouses	19	Prairies temporaires
19	landes ligneuses	0	NA
20	surface minérales	0	NA
21	plages et dunes	0	NA
22	*glaciers*	*0*	*NA*
23	eau	0	NA
28	bande tampon	28	Divers
255	autres	0	NA

En tout point du bassin versant de l'Yvel, l'assolement des surfaces agricoles est donc connu pour la période 2010-2019 (Figure 1), à l'exception des surfaces non déclarées. La proportion de surfaces non déclarées est importante de 2010 à 2012 mais insignifiante depuis 2015. Les bandes tampons ne sont déclarées en tant que telles que depuis 2015. Elles sont cependant parfois déclarées en tant que prairie temporaire ou permanente ou bien « gel », ce qui rend difficile leur recensement exhaustif.

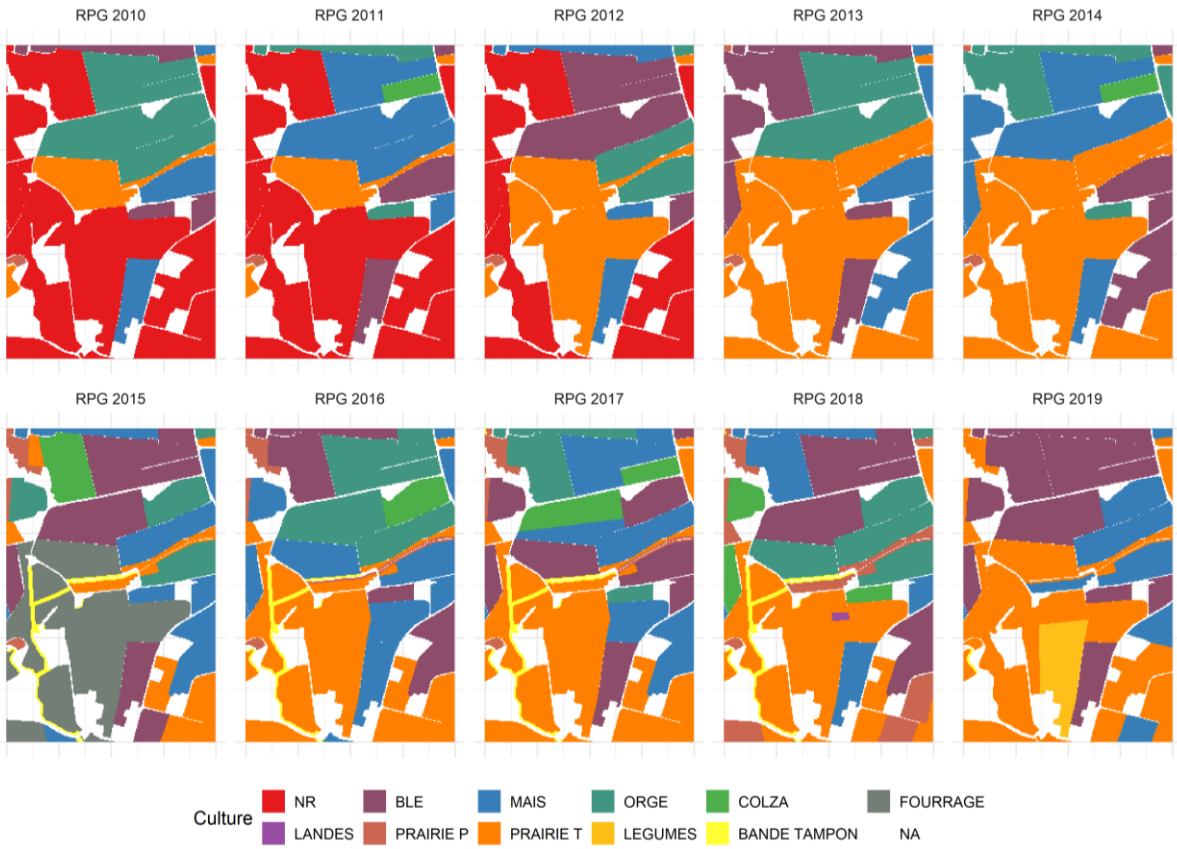


Figure 1. Assolement de 2010 à 2019. Focus sur une zone localisée dans le centre du bassin versant de l'Yvel (1km d'ouest en est, 2km du nord au sud).

Afin de tester les hypothèses mentionnées dans l'introduction de ce complément, 14 fichiers « sources » ont été générés (Figure 1). Deux catégories de sources sont produites : des sources « court-terme » qui correspondent à l'assolement de 2018 et des sources « long-terme » qui représente l'assolement moyen pendant la période 2010-2019. La catégorie « bande tampon » est considéré seulement sur le long-terme car elle était peu déclarée avant 2015 et qu'elle n'est pas présente pour l'année 2019. Une bande tampon déclarée au moins une fois entre 2010 et 2019 est considérée comme étant présente de 2010 à 2019. Chaque pixel pour les sources « court-terme » prend la valeur soit de 0 soit de 1, de manière similaire à ce qui a été fait dans le chapitre précédent (Chapitre 4). Pour les sources « long-terme » le pixel prend la valeur de la moyenne de l'occupation pendant les 10 dernières années. Les années non déclarées n'entre pas en compte dans le calcul. Chaque pixel d'une source long-terme prend donc une valeur dans l'intervalle continu entre 0 et 1. Étant donné la confusion qui existe entre les groupes « prairie » et « bande tampon » les prairies sont considérées soit en incluant les bandes tampons, soit en les excluant. Les bandes tampons n'étant pas des surfaces agricoles utiles au sens littéral du terme, deux fichiers source pour la surface agricole utile sont générés : un les incluant et l'autre les excluant. Un autre fichier source est créé en considérant tous les pixels des bassins versants comme source. Il permettra d'évaluer s'il existe une influence purement topographique, c'est-à-dire une sensibilité intrinsèque, de bassins versants de 1er et 2nd ordre à exporter du carbone et des nutriments.

Il est intéressant de noter que certaines prairies déclarées comme temporaires sont dominantes dans la rotation (présentes 7 années sur 10 ou plus), de même que certaines parcelles sont exclusivement utilisées pour des cultures annuelles (la prairie ne fait pas partie de la rotation des 10 dernières années) (Figures 1 et 2).

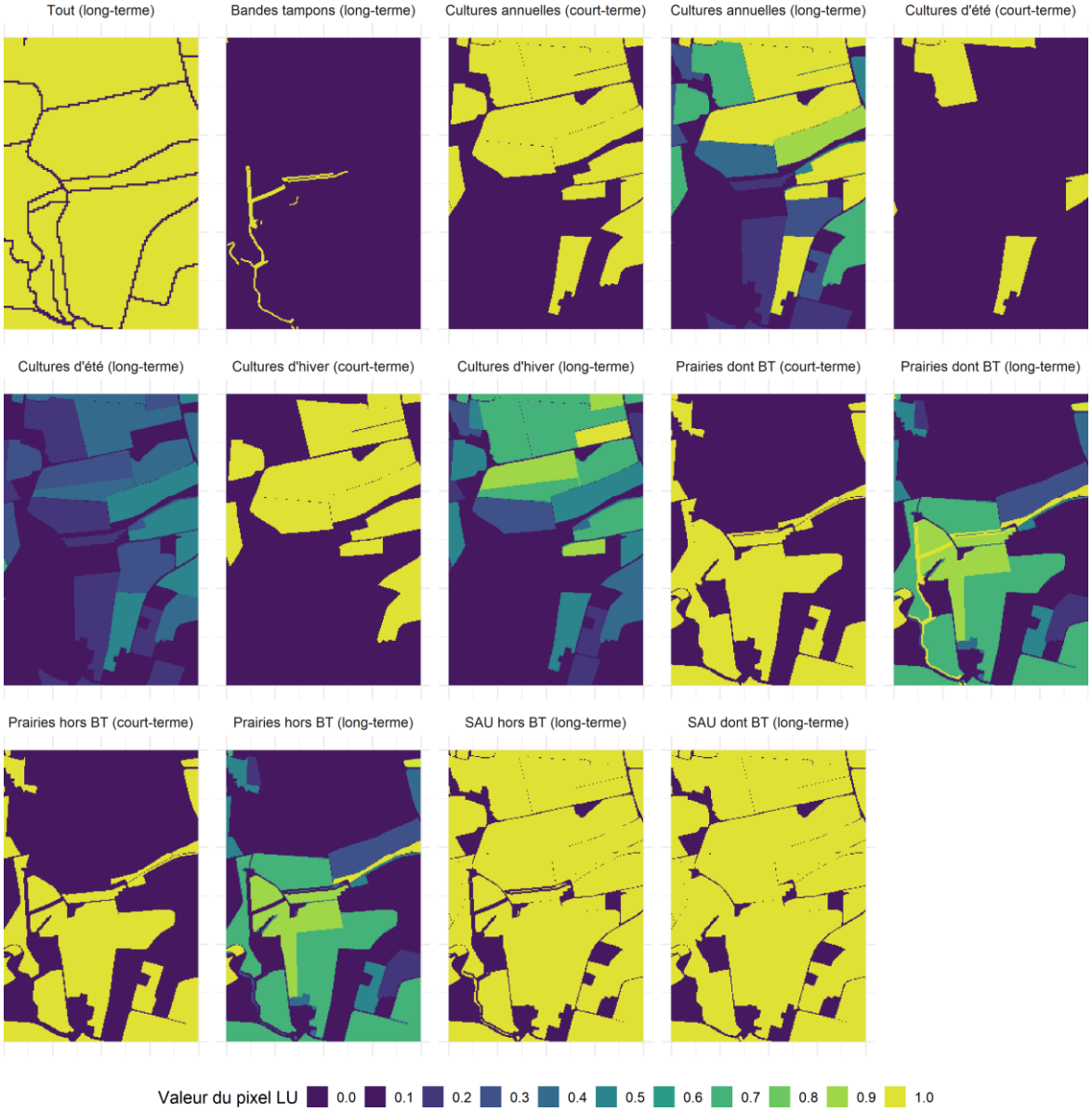


Figure 2. Extrait des différents fichiers «sources» générés. Focus sur une zone localisée dans le centre du bassin versant de l'Yvel (1km d'ouest en est, 2km du nord au sud). BT = Bande tampon, SAU = Surface agricole utile.

2.2. Relations avec les concentrations médiane de carbone et de nutriments

Les 14 sources potentielles de carbone et de nutriments (Figure 2) forment chacune une couche « LU » de l'équation de calcul de l'indice de configuration du paysage du Chapitre 4. Pour chacune d'entre elles, nous allons chercher les valeurs des paramètres a et b qui maximisent la corrélation sur les rangs (ρ de Spearman, abrévié Rs) avec la concentration médiane de carbone (DOC) et nutriments (PP, TDP et NO_3^-). Pour chaque paramètre nous allons analyser :

- L'influence d'un déterminant purement topographique. C'est-à-dire la prédiction de la hiérarchie des concentrations médianes en considérant que toute surface du sous-bassin versant est une source, sans tenir compte de l'usage des sols.
- La nature de la source qui permet de mieux prédire la hiérarchie des concentrations médianes.
- Les valeurs prise par le couple de coefficients (a, b) optimal, et donc la dominance de la proximité au cours d'eau ou bien de l'accumulation du flux dans la hiérarchisation des exports, mais aussi la concentration des surfaces « source critique ».
- La différence entre l'influence d'une source à court-terme et à long-terme.
- L'influence des bandes enherbées.

Dans un premier temps nous analyserons l'influence de l'accumulation de flux et de la distance au cours d'eau sur l'indice en fonction des valeurs (a,b) (Figure 5), puis ce que représentes ces coefficients (a,b) en terme de concentration spatiale des sources (Figure 6). Les résultats des optimisations pour PP et TDP d'une part et NO_3^- et DOC d'autre part sont présentés dans les Figure 7 et 8

3. Résultats

3.1. Stabilité de l'assolement global

L'assolement global dans le bassin de l'Yvel est très stable d'une année à l'autre mais aussi sur la période 2010-2019 (Figure 3). Les cultures d'hiver et d'été occupent en moyenne 41% et 30%, respectivement, de la surface agricole. Les prairies (et cultures assimilées) recouvrent en moyenne 27% de cette surface et les bandes tampons et surfaces en « gel » les 2% restant. Une légère augmentation (+3%) de la proportion de prairies est obervée entre 2010 (25%) et 2019 (28%). Cette croissance semble s'être faite au détriment des « Autres céréales », groupe rassemblant avoine, blé dur, sarrasin, seigle, sorgho, etc. (Table 1). Un fait surprenant est le doublement de la proportion de prairies déclarées comme permanentes entre 2017 et 2018 sur le bassin versant de l'Yvel. En 2010, selon les déclarations à l'agence de service et de paiement celles-ci représentent à peine 3,1% de la surface agricole, proportion qui augmente lentement jusqu' en 2017 (6,1%) puis brusquement à 13,4%.en 2018. Ceci s'explique par un changement de réglementation et non un changement de pratique : une prairie de plus de 5

ans est automatiquement considérée comme permanente depuis 2018. Cette augmentation s'est faite au dépend des prairies temporaires. La cohérence des proportions de catégories de culture pour 2019 par rapport aux autres années montre toute l'utilité de la télédétection dans le cas où l'assolement ne peut pas être connu via enquête ou déclaration. Il manque cependant la distinction blé/orge/colza, les légumes sont mal détectés et les bandes tampons ne sont pas répertoriées.

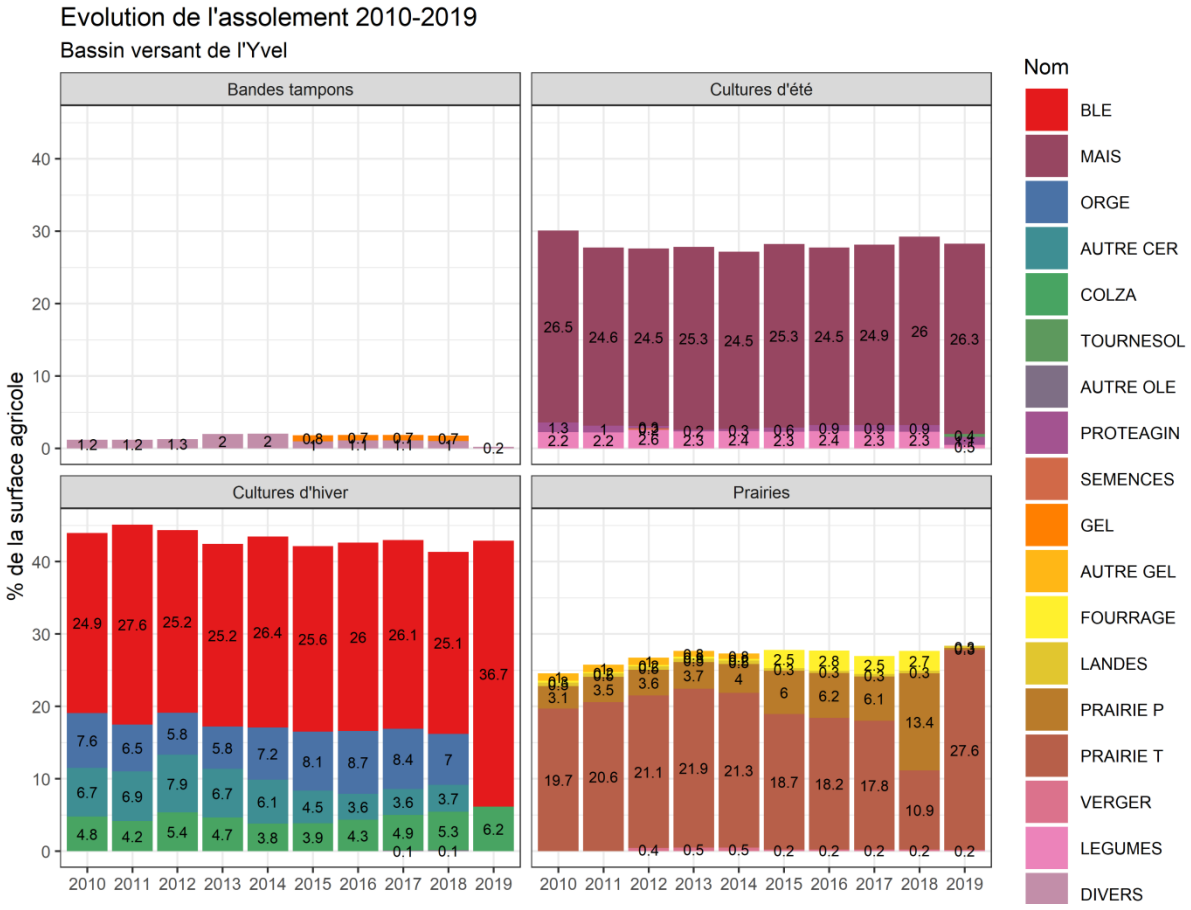


Figure 3. Évolution de de l'assolement (2010-2019) par « code groupe » et par catégorie de cultures dans le bassin versant de l'Yvel (375 km^2).

Cette stabilité temporelle de l'assolement à la méso-échelle ne se retrouve pas à l'échelle du bassin versant de 1er ou 2ème ordre (Figure 4). Dans cet exemple, la variation la plus extrême est pour la catégorie « culture d'été » pour laquelle la proportion est de 15% en 2011 et de 45% en 2012. La proportion de prairies temporaires dans ce bassin versant oscille entre 7% et 23%, soit du simple au triple. Cette variabilité temporelle de l'assolement dans les petits bassins versants devrait permettre de mettre en évidence les paramètres de qualité d'eau qui dépendent plus de l'assolement sur le court terme (au moment de l'échantillonnage) que de l'assolement sur le long terme. Il révèle aussi un motif spatial important pour les analyses du paysage à plusieurs échelles : une stabilité à grande échelle peut masquer une instabilité (variabilité) forte à une échelle plus fine.

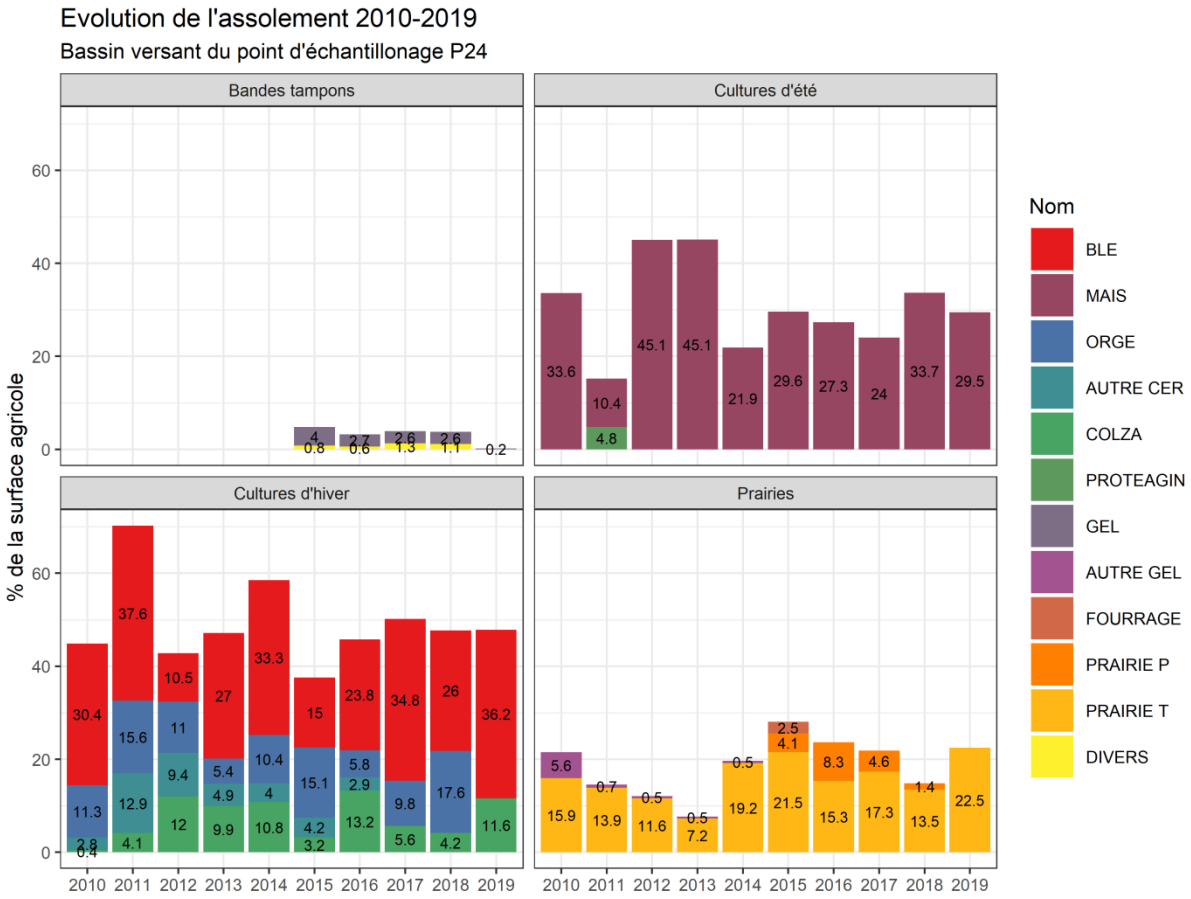


Figure 4. Évolution de de l'assolement (2010-2019) par « code groupe » et par catégorie de cultures dans une tête de bassin versant agricole. Exemple du bassin versant du P24 (1,46 km^2)

3.2. Interprétation des coefficients a et b optimaux

Afin d'interpréter les couples (a,b) optimaux pour chaque source et chaque paramètre de qualité d'eau, nous avons calculé pour les couples (a,b) l'autocorrélation entre le **LCI** et ses composantes « flux accumulé sur les versants» (facc) d'une part et «inverse de la distance au cours d'eau » (1/fls) d'autre part (Figure 5). A partir de la valeur des coefficients de corrélation il apparait, de manière simplifiée, que la composante « facc » domine le LCI quand a>b, que les composantes « facc » et « 1/fls » co-déterminent l'indice pour a compris entre b et 2*b et que la composante « 1/fls » domine quand b> 2*a.

Une autre donnée importante pour interpréter les coefficients a et b est d'appréhender ce qu'ils impliquent en termes de taille des surfaces « sources critiques », en effet ces surfaces et leurs tailles sont déterminées par l'optimisation de ces coefficients. Pour définir le plan de d'optimisation des paramètres a et b, une métrique a été définit dans le Chapitre 4 : il s'agit de la proportion que la somme des 5% des pixels les plus pondérés représentent par rapport au total. Pour l'exploration des valeurs optimales de a et b, nous avions définit une limite cohérente avec la littérature sur les *critical sources areas* (CSAs) : la somme des valeurs (facc^a*(1/fls)^b) des 5% de pixels avec les valeurs (ou poids) les plus élevés ne peut représenter plus de 95% de la somme du total des valeurs sur le bassin versant de l'Yvel.

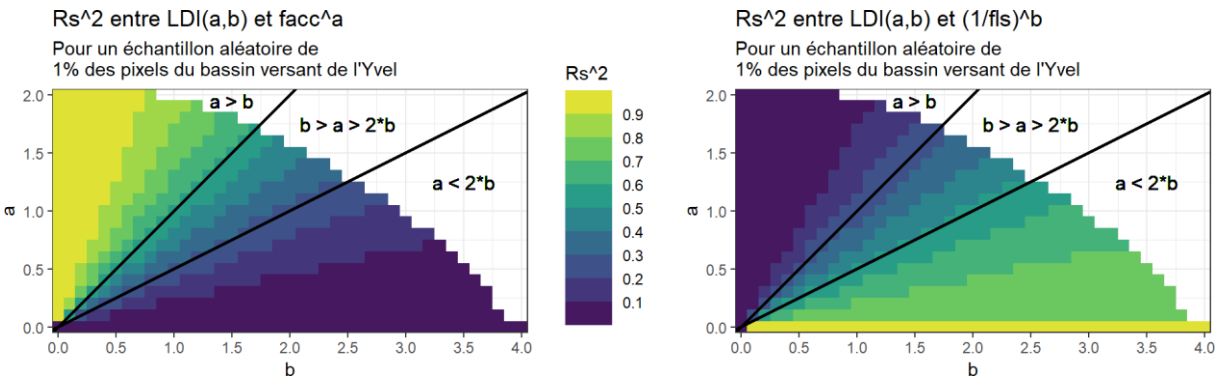


Figure 5. Importance de l'accumulation de flux (facc) versus importance de l'inverse de la distance au cours d'eau (1/fls) sur les valeurs prises par le LCI en fonction de a et b.

La Figure 6 présente les ratios entre la somme des poids des 5% des pixels les plus pondérés et la somme des poids sur tout le bassin versant de l'Yvel. Pour a=0.5 et b=0.5 ce ratio a une valeur d'environ 0.25, c'est-à-dire que les 5% des pixels les plus pondérés représentent 25% du total des pondérations. Pour a=1.5 et b=1.5, ce ratio est d'environ 0.75, ce qui dénote une taille des surfaces sources critiques bien inférieure.

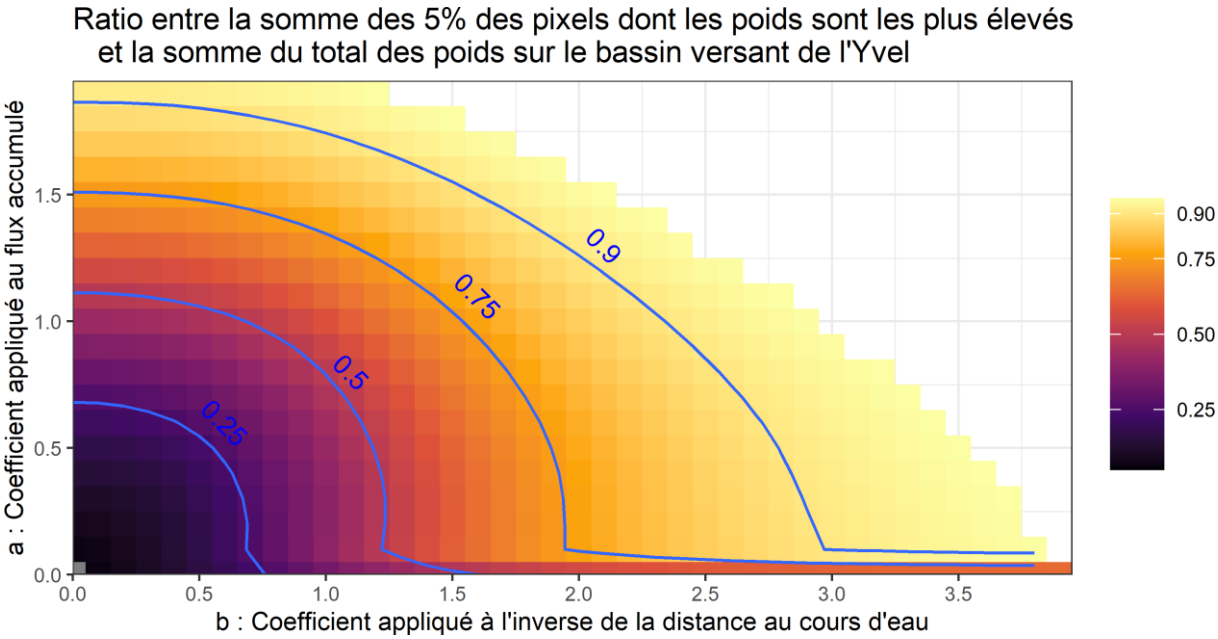


Figure 6. Importance relative des 5% des pixels doit les poids sont les plus élevés en fonction de a et b

Les droites qui déterminent la dominance du facteur distance au cours d'eau ou flux accumulé (Figure 5) et les courbes qui indiquent l'importance des 5% des pixels dont les poids sont les plus élevés (Figure 6) sont reportés sur les plan d'optimisations sur les paramètres PP, TDP (Figure 7) DOC et NO_3^- (Figure 8) afin d'interpréter ces résultats.

3.3. Optimisation du LCI pour PP et TDP.

L'optimisation des coefficients a et b est réalisée pour les 14 fichiers sources dont un extrait est présenté Figure 2. Sur les Figures 7 et 8, la couleur symbolise la corrélation sur les rangs (corrélation de Spearman, abrévié Rs) entre les concentrations moyennes de PP et TDP à

l'exutoire des bassins versants et le LCI (a, b). La corrélation optimale est marquée d'un carré rouge, tandis que les 10% des meilleures corrélations sont marquées d'un point noir.

Quand toute la surface du bassin versant de l'Yvel est considérée comme source, c'est la topographie seule qui détermine les valeurs de l'indice pour chaque sous bassin versant pour a et b donnés. La topographie est comprise comme la distance entre les versants et les cours d'eau et les flux accumulés sur les versants. Que ce soit pour le TP ou le TDP, une corrélation significative avec la topographie seule (Rs=0.58, Rs=0.65 ($p<0.01$)) est observée.

La source qui est la plus corrélée à la hiérarchie des concentrations médiane de PP est la prairie, « long-terme », en incluant les bandes tampons. Le Rs maximal est de 0.73 pour a=1.7 et b=1.6, ce qui s'interprète de la manière suivante : i) Le flux accumulé sur les versants est plus important que la distance au cours d'eau pour expliquer la variabilité spatiale des exports de PP ii) Une faible surface est responsable pour la majeure partie des exports car les 5% des pixels les plus pondérés représentent entre 75% et 95% des poids en prenant en compte les 10% Rs les plus élevés. Les résultats sont quasi identiques avec la source « prairies (court-terme) » : le Rs optimal est de 0.70 versus 0.73 et le couple (a,b) optimal est identique, avec les 10% des meilleurs couples (a,b) dans les même zones. Les sources cultures d'été, cultures d'hiver et cultures annuelles, qu'elles soient considérées sur le court terme ou le long terme ont des Rs optimaux faibles, et aucun n'est nettement supérieur à celui en considérant seulement la topographie. Les bandes tampons semblent être importantes à considérer pour comprendre les exports de PP à l'échelle du bassin versant de 1er ou 2ème ordre. En effet le Rs optimisé est de 0.70.pour a=1.8 et b=0.9. La distance au cours d'eau influence peu car les bandes enherbées, par définition, se trouvent près des cours d'eau. Un autre indice de l'influence des bandes enherbées est le fait que la corrélation sur les rangs est bien plus faible quand la SAU sans les bandes enherbées est prise en compte (Rs = 0.58), plutôt qu'avec (Rs = 0.69). Les principales sources de PP selon la Figure 7 sont donc les prairies et les bandes enherbées, et le flux accumulé sur les versants ainsi que la distance au cours d'eau ont une influence. Une faible partie de la surface est responsable de la majeure partie des exports.

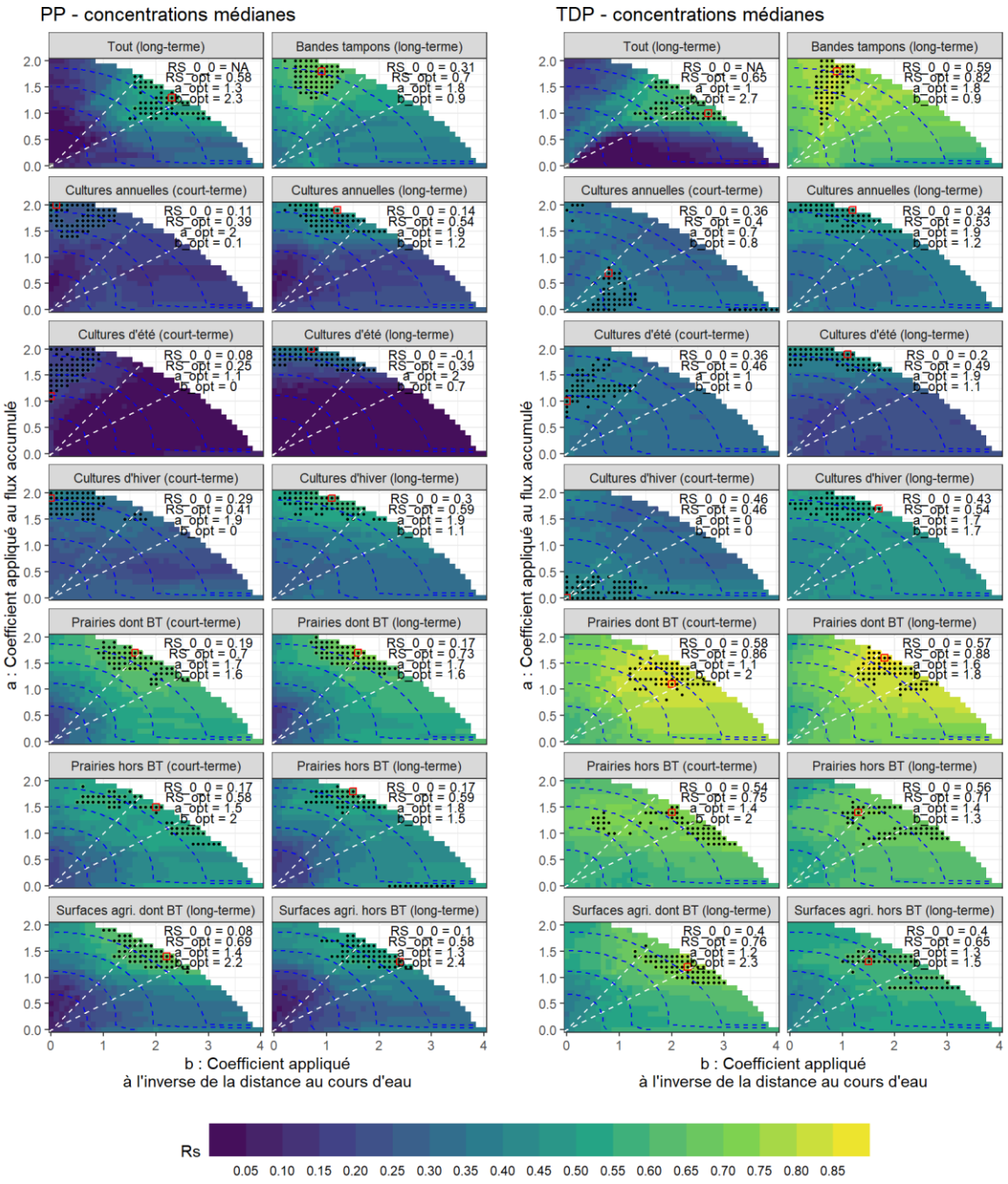


Figure 7. Optimisation du LCI pour PP et TDP pour les différentes sources envisagées.

La source qui est la plus corrélée à la hiérarchie des concentrations médiane de TDP est aussi la prairie, « long-terme », en incluant les bandes tampons. Le Rs maximal est de 0.88 pour a=1.6 et b=1.8, ce qui s'interprète de la manière suivante : i) Le flux accumulé sur les versants est plus important que la distance au cours d'eau pour expliquer la variabilité spatiale des exports de PP ii) Une faible surface est responsable pour la majeur partie des exports car les 5% des pixels les plus pondérés représentent entre 75% et 95% des poids en prenant en compte les 10% Rs les plus élevés. Les résultats sont quasi identiques avec la source « prairies (court-terme) » : le Rs optimal est de 0.86 versus 0.88 mais le couple (a,b) optimal est différent (a=1.1, b=2.0), cependant la zone optimale reste très semblable. Les sources

cultures d'été, cultures d'hiver et cultures annuelles, qu'elles soient considérées sur le court terme ou le long terme ont des Rs optimaux faibles, et tous nettement inférieurs à celui en considérant seulement la topographie (Rs max = 0.54 pour les cultures d'hiver long-terme vs Rs max = 0.65 pour la topographie). Les bandes tampons semblent être critiques pour les exports de TDP à l'échelle du bassin versant de 1er ou 2ème ordre. En effet le Rs optimisé est de 0.82 pour a=1.8 et b=0.9. Un autre indice de l'influence des bandes enherbées est le fait que la corrélation sur les rangs est bien plus faible en considérant la SAU sans les bandes enherbées (Rs=0.65) qu'avec (Rs=0.76), de même pour les prairies long-terme (Rs=0.88 vs Rs=0.71). Les principales sources de TDP sont les mêmes que celles du PP, c'est-à-dire les prairies et les bandes enherbées, et le flux accumulé sur les versants ainsi que la distance au cours d'eau ont une influence. Une faible partie de la surface est responsable de la majeure partie des exports.

Aucune corrélation significative ($p>0.05$) entre le LCI pour les différentes sources et les concentrations de DOC n'a été trouvée.

Une corrélation significative est trouvée (Rs=0.56, $p<0.01$) entre le LCI considérant toutes les surfaces comme source et la concentration médiane de NO_3^- pour (a,b) = (0.1,0). Pour ces valeurs, les 5% des pixels les plus pondérés représentent à peine plus de 5% du total des pondérations. Les 10% des corrélations optimales traversent les 3 cadrans qui délimitent la dominance du flux accumulé ou bien de la distance au cours d'eau et sont présentes dans toutes les zones circonscrites par les courbes qui démarquent la concentration des surfaces critiques. Pour ces raisons, la corrélation de l'indice « topographique » avec les concentrations médianes de NO_3^- semble être fortuite. Les cultures annuelles considérés sur le court-terme obtiennent le Rs maximal (Rs= 0.92) pour a=0.9 et b=0.6, cependant Rs=0.89 pour la même source et a=0 et b=0. Cette différence de Rs est négligeable étant donné que que deux paramètres ont été nécessaires pour l'obtenir. Les cultures d'hiver (court-terme et long-terme) et les cultures annuelles sur le long-terme ont pour Rs maximal 0.88, 0.91 et 0.91 et pour Rs(0,0) 0.82, 0.85, 0.84. Les cultures d'été ont un Rs maximal de 0.74 et les prairies 0.2 à 0.48, ce qui montre que ces deux dernières sources influencent moins les concentrations médianes de NO_3^-. Le Rs maximal avec la source « bandes tampons ».est de 0.66, par ailleurs le Rs(0,0) avec la SAU comme source est 0.83 en incluant les bandes tampons et de 0.82 en les excluant, ce qui démontre une influence très faible, qu'elle soit positive ou négative, des bandes tampons sur les concentrations médianes de NO_3^-. La Table 3 résume les résultats des Figures 7 et 8.

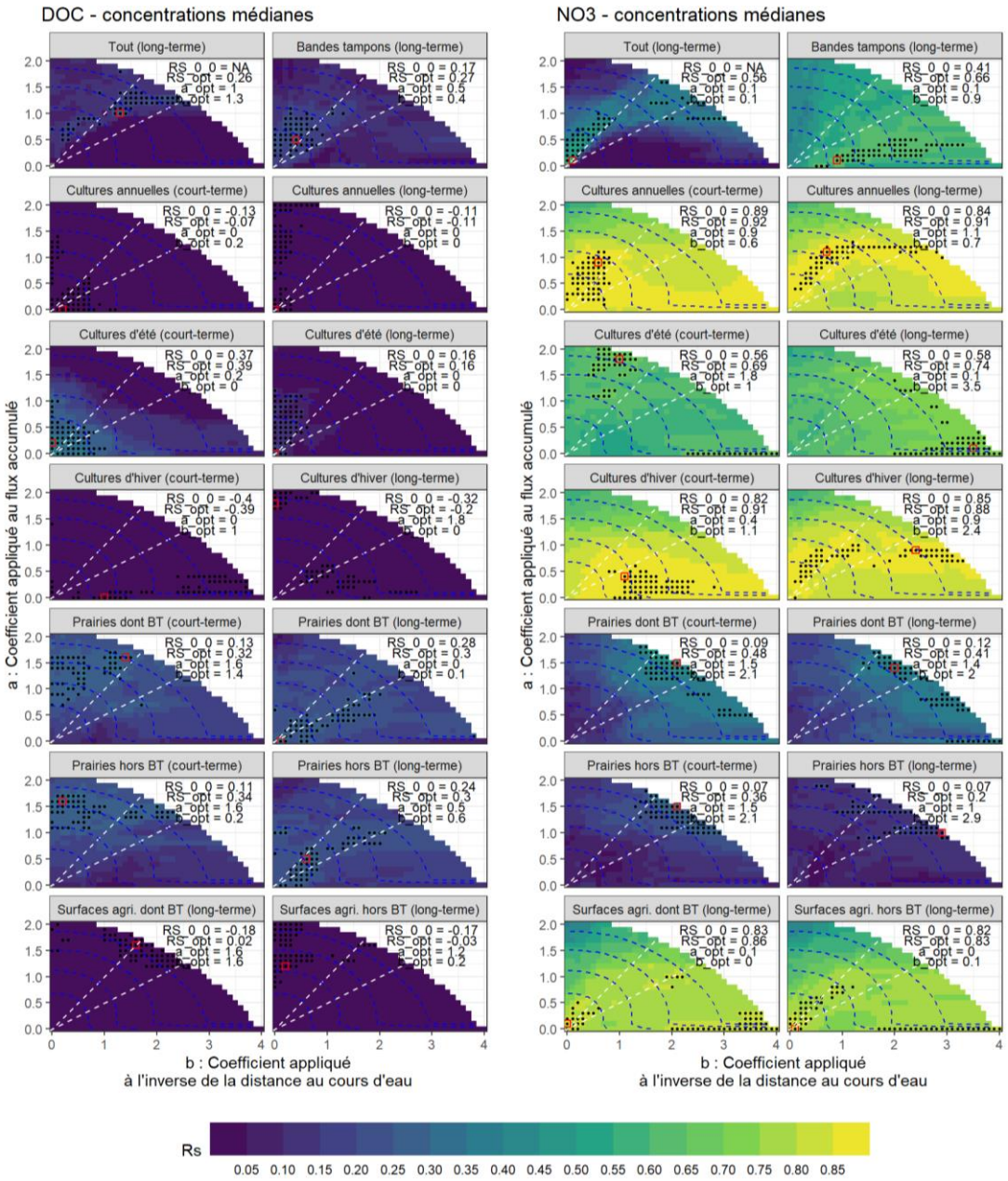


Figure 8. Optimisation du LCI pour DOC et NO_3^- pour les différentes sources envisagées.

Table 3. Sources, facteur dominant et concentration des sources critiques pour PP, TDP, DOC et NO_3^-

Paramètre	Source principale	Autre source	Autre source	Facteur dominant	Concentration des sources critiques
PP	Prairies	Bandes tampons	Tout	Facc puis iFLS	Forte (5% → 75% à 95% des exports)
TDP	Prairies	Bandes tampons	Tout	Facc et iFLS	Forte (5% → 75% à 95% des exports)
DOC	Non identifiée	Non identifiée	Non identifié	Non identifié	Non identifié
NO_3	Cultures d'hiver	Culture d'été		Composition	Faible

4. Discussion

Les hypothèses faites avant le début de ce travail ont été infirmées pour la plupart :

Les cultures annuelles sont bien les sources principales du NO_3^-, mais ce sont les prairies et les bandes tampons qui influencent le plus les concentrations médianes de P, qu'il soit dissout ou particulaire (Table 3).

Il n'a pas été possible de distinguer l'effet des sources sur le long-terme de l'effet des sources sur le court-terme, en effet les plan d'optimisations (Figures 7 et 8) sont très similaires pour un paramètre et une source donnée entre la source « court-terme » et la source « long-terme ».

Nous n'avons pas pu montrer que les sources du DOC et du TDP coïncident, en effet aucune corrélation significative n'a été trouvée entre les sources envisagées et la concentration médiane de DOC dans les bassins versants suivis.

4.1. Archétypes de bassins versants exportateurs de N et de P : stratégies d'optimisation spatiales à l'échelle du versant

Le bassin versant du P07 (Figure 9) est un archétype d'un bassin versant exportateur de NO_3 : les cultures annuelles dominent (89.5% de la surface agricole) et la faible proportion de prairies (9.20 %) et de bandes tampons (1.26 %) recoupe rarement les zones déterminées comme « critiques ». Le bassin versant du P20 est lui un archétype d'un bassin versant ayant tendance à exporter plus de P : Les prairies et bandes tampons représentent une part plus importante de la surface agricole (48.50% et 2.53%), et recoupent fréquemment les zones sensibles déterminées pour le TP.

Les concentrations médianes de NO_3^- sont de 60.8 $mgNO_3^-.L^{-1}$ et 26.3 $mgNO_3^-.L^{-1}$, et de 0.0375 $mgP.L^{-1}$ et 0.101 $mgP.L^{-1}$ pour TP, pour P07 et P20 respectivement. Cette opposition N/P et cultures annuelles/prairies offre l'opportunité de penser des stratégies d'optimisation spatiale, que ce soit à composition variable ou constante du paysage.

À composition variable, l'introduction de prairies dans l'assolement permet donc de diminuer les concentrations médianes de NO_3^- (avec une forte certitude), mais il existe un antagonisme avec le TP. En effet, les concentrations de P sont plus élevées (dissout comme particulaire) dans les bassins versants ayant un pourcentage plus élevé de prairies et bandes tampons, d'autant plus si celles-ci recoupent les zones sensibles identifiées par l'indice LCI.

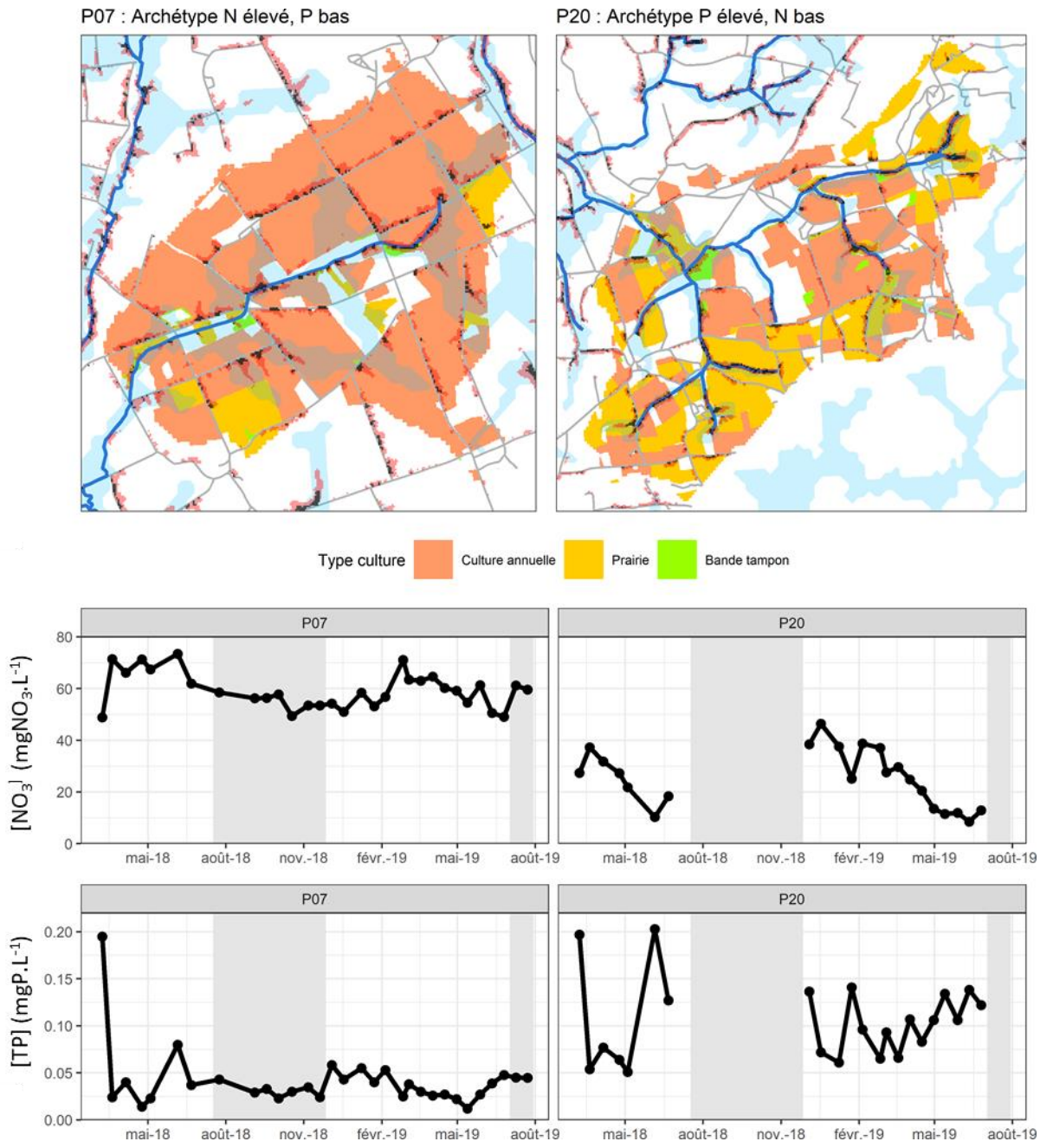


Figure 9. Archétypes d'un bassin versant exportateur de NO_3^-, d'un bassin versant exportateur de TP (assolement de 2018) et séries temporelles de NO_3^- et TP associées. Les zones rouges et noires sur les cartes matérialisent les 5% et 1% des pixels les plus pondérés quand le LCI est optimisé pour le TP en prenant en compte les surfaces agricoles incluant les bandes tampons (a=1.4, b=2.2). Les zones humides potentielles (AGRO-TRANSFERT BRETAGNE, 2007) sont représentées en bleu clair. Les zones grisées sur les graphiques d'évolution temporelle des concentrations en NO_3 et TP correspondent à la période d'étiage.

A composition constante, une proposition de stratégie d'optimisation de l'assolement à l'échelle du versant dans la région du site d'étude (McDowell et al., 2014) soutient que des prairies non fertilisées ou sous fertilisées devraient être rapprochées des cours d'eau pour limiter les transferts (versant vers cours d'eau) de P, hors les résultats montrent l'inverse pour des prairies et des bandes tampons dont l'historique de fertilisation n'est pas connu. La superposition des cultures annuelles avec les zones sensibles pour le transfert de P n'aurait pas d'influence sur les concentrations médianes de N selon les résultats obtenus ici (Figure

8). Des études basées sur la modélisation distribuée à base physique montre cependant une légère influence de la configuration spatiale du paysage sur les exports de N si des couverts non fertilisés ou peu fertilisés sont mis en place préférentiellement proche des cours d'eau (Beaujouan et al., 2001; Casal et al., 2019).

Il semble contre intuitif de rapprocher les cultures annuelles des cours d'eau car cela favoriserait les transferts érosifs/de surface accidentels de P des versants vers les cours d'eau. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer le résultat contre intuitif qui désigne les prairies comme sources majeur de P à l'échelle de la tête de bassin versant 1) l'essentiel des transferts est sub-superficiel mais proche de la surface et il y a une plus forte stratification verticale des concentrations en P dans les sols de prairies et les bandes tampons que dans les sols des cultures annuelles, plus souvent labourés. 2) Les conditions redox sont aussi différentes entre les sols de cultures et ceux des bandes tampons/prairies, ces derniers, souvent moins bien drainées, pouvant présenter des conditions plus réductrices, favorables au relargage de P dissout. 3) Des facteurs confondants abordés dans la suite de la discussion (Section 4.3). L'agriculture de conservation, dont la pratique du non-labour et du semis sous couvert, favorise aussi un fort gradient vertical du P. Son adoption à grande échelle est l'un des facteurs de l'augmentation des flux de phosphore dissout dans la région des Grands Lacs (Jarvie et al., 2017). De nombreuses études montrent par ailleurs que les bandes tampons se transforment en quelques années en sources de phosphore principalement dissout (Hoffmann et al., 2009; Stutter et al., 2009; Roberts et al., 2012). Nos résultats (Figure 7) indiquent que ces dernières sont des sources critiques de P à l'échelle du versant malgré une très faible proportion, variant entre 0.5 et 3% de la surface agricole (Figure 3). Le P présent dans les bandes tampons n'y est pas appliqué directement car l'épandage y est interdit mais provient des sédiments transporté depuis les sols des versants. Etant donné que les bas de versant sont plus plats que les versants, les sédiments s'y déposent et s'y concentrent. Les bandes tampons fournissent de nombreux services écosystémiques (Vidon et al., 2019) et par définition ne peuvent être déplacées dans le versant. Les espèces plantées (Roberts et al., 2020) ou le mode de gestion peuvent avoir des effets sur la quantité de P transféré au cours d'eau par les bandes tampons. Cela pose aussi la question de la gestion des prairies (et des bandes tampons) localisées en bord de cours d'eau / fossés.

Il subsiste une incertitude sur le fait que la concentration médiane soit représentative du flux annuel car les exports de P sont concentrés en quelques crues sur l'année (Cassidy and Jordan, 2011; Moatar et al., 2020). Les prairies pourraient émettre moins de P que les cultures, mais avec un niveau de base (capté par notre échantillonnage) plus élevé que pour les cultures. Cela ne doit pas faire oublier que la concentration médiane est tout de même un indicateur important : le fait que les concentrations soit faibles ou élevées la plupart de l'année est primordial pour l'état écologique du réseau hydrographique (Stamm et al., 2014). Par

ailleurs, la hiérarchie des exports de phosphore est très stable temporellement (Chapitre 3), ce qui réduit cette incertitude. Enfin, les corrélations discutées ici pourraient être fortuites puisque de nombreux facteurs confondants potentiels existent (section 4.3) : il convient donc d'examiner ces facteurs confondants et de ne pas tirer de conclusion hâtive sur les effets négatifs des prairies sur les transferts de P, tant que des travaux expérimentaux randomisés et contrôlés n'ont pas confirmé les résultats. L'intérêt principal de ce paragraphe est donc plutôt de soulever la question du risque de remobilisation du P dans les prairies et les bandes tampons plutôt que d'y répondre avec un degré de confiance élevé.

4.2. Les sources de DOC et de TDP ne coïncident que partiellement

Les zones humides ripariennes sont des sources secondaires pour le P dissout puisque le P apporté par érosion peut être remobilisé dans ces zones (Gu et al., 2017; Gu et al., 2018), elles sont aussi des lieux de production et d'export du DOC (Musolff et al., 2018; Wen et al., 2020). Pour autant, les zones sensibles pour les exports de TDP déterminées dans ce chapitre ne correspondent aux zones humides potentielles (Figure 9). De plus le LCI, quelle que soit la source testée ne permet pas de prédire la concentration médiane de DOC. Cela met en évidence la différence qui existe entre les zones humides ripariennes et les sources critiques de P identifiées par le modèle. Une zone humide ne peut être source (secondaire) que s'il y a une source primaire (parcelle avec érosion) en amont, contrairement au DOC pour lequel les zones humides sont une source primaire. Une autre raison qui pourrait expliquer qu'il ne soit pas trouvé de déterminant au niveau du paysage est la faible représentativité de la médiane : la hiérarchie des exports de DOC est instable temporellement (Chapitre 3). Etant donné l'instabilité de la médiane, l'optimisation du LCI pour différente sources a aussi été calculée pour la concentration moyenne pondérée par le débit à l'exutoire (analogue au flux). Aucune corrélation significative n'a été trouvée. Il ressort que le DOC n'est pas exporté par les mêmes surfaces critiques sur les versants que le TDP.

4.3. Facteurs confondants

4.3.1. Présence d'animaux et pratiques agricoles

Plusieurs facteurs confondants peuvent aussi être responsables du fait que les prairies sont désignées comme principales sources diffuses du P dans le bassin versant de l'Yvel. Les prairies sont liées à la présence de vaches dans la région, or ces dernières ont parfois accès aux berges des cours d'eau et l'érosion de ces dernières est une source significative de P à l'échelle du bassin versant (Kronvang et al., 2012). De plus, même si les berges sont protégées, le point d'eau pour l'abreuvement se situe généralement en bas de versant : la zone de piétinement peut correspondre aux surfaces critiques et ainsi favoriser les transferts accidentels de sol saturé en P par les excrétions et les épandages (interdits en bords de cours d'eau « officiel » mais autorisés en bords de fossés). Un autre facteur peut aussi expliquer le fait que les cultures annuelles semblent exporter moins de P : lorsque celle-ci dominent dans

la rotation, il est plus probable que l'exploitant ait recours à la fertilisation minérale en N, et donc limite les apports en P inhérents à la fertilisation organique. En effet une fertilisation organique à l'équilibre avec les besoins de la culture en N, comme il est de nos jours obligatoire (DREAL, 2018), peut être excédentaire en P. Les sols agricoles qui sont fertilisés de manière organique (ou minéral en P, mais cela est maintenant rare dans le site d'étude) depuis plusieurs décennies sont largement excédentaires en P, le P du sol pouvant être suffisant pour plus de 10 ans de production agricole sans pertes de rendement après l'arrêt de la fertilisation en P (Johnston and Poulton, 2019). De plus, il est possible d'évaluer la quantité de N disponible dans les sols pour la croissance des plantes (c'est à dire la biodisponible), mais la biodisponibilité du P dans les sols est mal connue (Jordan-Meille et al., 2012), les recommandations de fertilisation en P étant par conséquent moins optimales que pour celles pour le N. De ce fait, une plus grande variabilité spatiale des surplus en P que de ceux en N à assolement similaire est probable. Certaines « mauvaises pratiques» agricoles peuvent en outre favoriser les transferts de P des prairies vers les cours d'eau. En particulier, le chargement trop élevé des prairies, une entrée au pâturage trop précoce au printemps ou une sortie trop tardive en automne, de mauvaises pratiques de fertilisation, de mauvaises conditions de renouvellement sont des facteurs qui peuvent provoquer des pertes significatives de P. Il est en revanche moins probable que de mauvaises pratiques jouent beaucoup sur les pertes de P en culture annuelles.. Du fait d'une réglementation contraignante et d'une meilleure connaissance d'un optimum de fertilisation en N des cultures, les pratiques de fertilisation des surfaces agricoles, à assolement égal sont certainement plus homogènes pour le N que pour le P dans le bassin versant de l'Yvel, d'où la forte prédictibilité des exports en se basant sur les éléments du paysage. La question des pratiques agricoles est un angle mort des travaux menés au cours de cette thèse, mais elle est certainement importante pour expliquer les variations de P exporté par les têtes de bassin versant

4.3.2. Les prairies et les bandes tampons sont localisées préférentiellement dans les surfaces sensibles

Nous avons analysé la proportion des 3 catégories de cultures (cultures annuelles, prairies, bandes tampons) dans la surface agricole, les 5% les plus sensibles pour LCI(1.4, 2.2) et les 1% les plus sensibles pour LCI(1.4, 2.2) pour l'année 2018 (Figure 10). Les cultures annuelles représentent 71% des surfaces agricoles mais seulement 60% et 53% des surfaces sensibles 5% et 1% respectivement. Les proportions de prairies et de bandes tampons dans la surface agricole sont de 28% et 2% respectivement. Dans les surfaces critiques « top 5% » ces proportions montent à 35% et 5% et pour les surfaces « top 1% » ces proportions sont de 39% et 8%. Les prairies (un tiers de plus) et les bandes tampons (4 fois plus) sont donc plus souvent présentent dans les zones sensibles, or nous avons montré (Figure 7) qu'il existait un facteur purement topographique qui influençait l'export de P à l'échelle de la tête de bassin versant. Ce qui est exposé ici en fonction du LCI optimisé pour prédire la hiérarchie des concentrations

médianes de TP est similaire pour les LCIs optimisés pour prédire les exports de PP et de TDP.

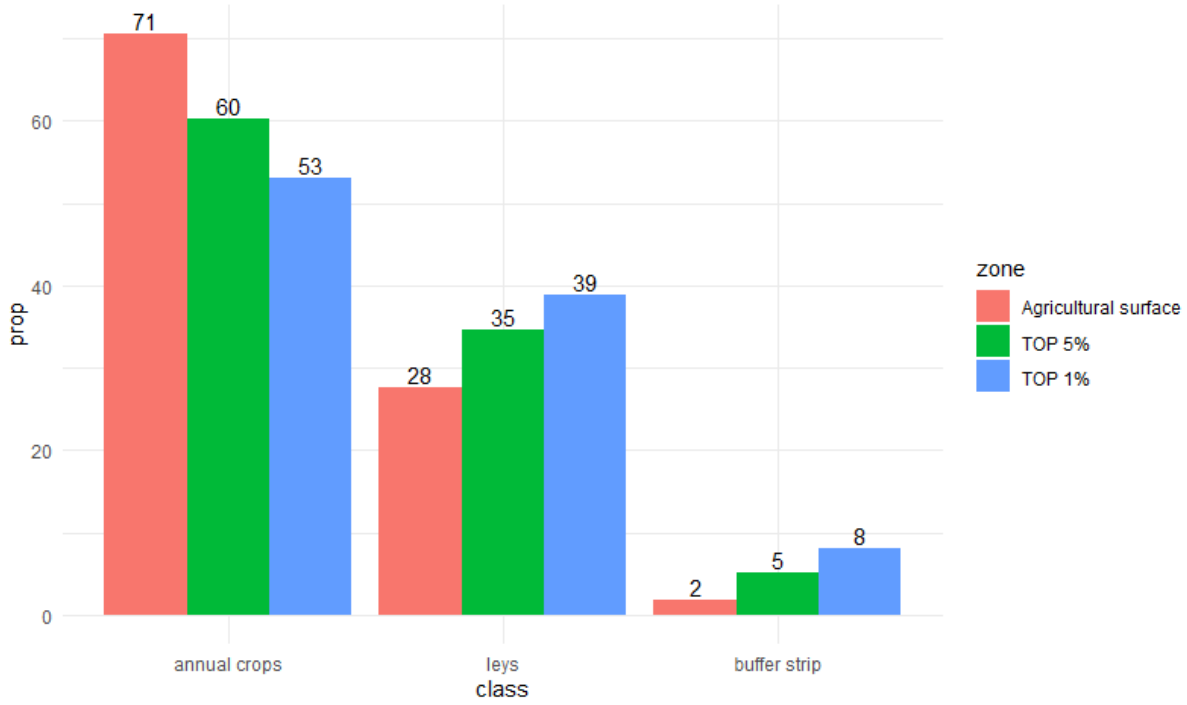


Figure 10. Proportions des catégories d'assolement (2018) dans la surface agricole, les 5% et 1% les plus sensibles pour les transferts de TP déterminés à partir du LCI(1.4, 2.2).

Le fait que les prairies et bandes tampons soient désignées comme sources principales du P doit en partie au fait qu'elles se situent proportionnellement plus dans des zones sensibles. De plus nous avons vu qu'il est courant de catégoriser une bande tampon comme une prairie temporaire ou permanente (Figure 1). Ce lien fort entre topographie et assolement, est un motif présent dans le monde entier, et rend difficile l'identification des liens de cause à effet entre usage du sol, topographie et variabilité spatiale des paramètres de qualité d'eau (Thomas et al., 2016). Dans notre site d'étude, un dense réseau de corrélations entre assolement, types de sols et propriétés du sol (Chapitre 3, Figure S7) a été observé. Un autre facteur confondant peut être le fait que les agriculteurs placent préférentiellement les prairies sur les sols peu profonds ou plus argileux, qui sont plus à risque pour les transferts de P. Ces facteurs confondants obligent à relativiser les prairies et les bandes tampons comme sources principales de P. En effet, les bandes tampons peuvent accumuler et relarguer le P issu des cultures annuelles, mais ne sont pas les sources primaires du P exporté dans les cours d'eau.

4.3.3. Stabilité spatiale du paysage

De la même manière que nous avons calculé la stabilité (persistence) spatiale des paramètres de qualité d'eau (Chapitre 3), il est possible de calculer la stabilité spatiale de la composition et de la configuration du paysage. Malgré la variabilité temporelle de l'assolement (Figure 3), il existe forte stabilité spatiale de la composition et de la configuration du paysage. C'est la principale raison pour laquelle nous n'avons pas pu mettre en évidence une différence entre les sources « court-terme » et les sources « long-terme ».

5. Conclusion et perspectives

Cette seconde partie du chapitre 4 complète les résultats de la première :

Il a été vérifié que les exports de N à l'échelle de la tête de bassin versant ne sont pas liés à la configuration du paysage. Les sources principales du NO_3 sont les cultures annuelles, la corrélation sur les rangs entre les concentrations médianes de NO_3 et les proportions de cultures annuelles (métrique de composition du paysage) dans les est forte (Rs = 0.89).

Les exports de P à l'échelle de la tête de bassin versant sont liés à la configuration du paysage agricole. Selon les résultats obtenus en utilisant la même méthodologie que le Chapitre 4 I, les prairies et les bandes enherbées semblent être les principales sources diffuses de P dans le bassin versant. La corrélation sur les rangs avec l'indice optimisé est de 0.73 pour le PP et de 0.88 pour le TDP en considérant les prairies et les bandes tampons comme sources. La question des pratiques agricoles n'est pas prise en compte et il existe de nombreux effets confondants qui ne permettent pas de conclure avec certitude que les prairies soient des sources plus importantes de P que les cultures annuelles.

Les exports de DOC ne sont liés à aucune source particulière. L'indice mis au point ne permet pas de prédire ses exports. Les sources de TDP et de DOC ne coïncident donc que partiellement.

Les résultats présentés reposent sur les médianes des concentrations. Le principe de stabilité (Chapitre 3) suggère que ces médianes peuvent être des proxys du flux. Pour s'assurer que cela est bien le cas, il serait nécessaire de réaliser un suivi haute fréquence ou avec des capteurs passifs de multiples tête de bassin versant. En effet, la majeure partie du flux de DOC, mais surtout de P, est exporté en quelques évènements de crues par an. L'introduction de prairies dans la rotation est un fort levier pour diminuer les exports de N mais les effets sur les exports de P sont incertains et certainement liées à la gestion des prairies. Nous confirmons que la majorité des exports de P provient d'une faible proportion des surfaces agricoles, ce qui incite à faire des tests de P du sol, de préférence de P extractible à l'eau, dans les surfaces « sources critiques ». La réduction des exports de P semble difficile à obtenir en maintenant l'extension actuelle des surfaces agricoles et les pratiques agricoles actuelles.

Il existe des opportunités d'optimisation spatiale à deux niveaux s'il était possible de déplacer les surfaces agricoles :

- Certaines têtes de bassin versant ont plus tendances à exporter du P que d'autres. Il s'agirait d'y diminuer la surface agricole en particulier dans les surfaces critiques. La surface agricole soustraite pourrait être transférée dans des têtes de bassin versant moins sensibles.
- A l'intérieur même des têtes de bassin versant, il s'agirait de transformer l'assolement des surfaces sources critiques en surface non agricoles. Les espèces plantées dans les zones sources critiques, mais aussi des amendements spécifiques pourrait permettre de diminuer les exports de P dans les zones sources critiques des têtes de bassin versant.

Références

AGRO-TRANSFERT BRETAGNE. Zones humides potentielles de Bretagne, 2007

Beaujouan V, Durand P, Ruiz L. Modelling the effect of the spatial distribution of agricultural practices on nitrogen fluxes in rural catchments. Ecological Modelling 2001; 137: 93-105. doi:Doi 10.1016/S0304-3800(00)00435-X

Casal L, Durand P, Akkal-Corfini N, Benhamou C, Laurent F, Salmon-Monviola J, et al. Optimal location of set-aside areas to reduce nitrogen pollution: a modelling study. The Journal of Agricultural Science 2019; 156: 1090-1102. doi:10.1017/s0021859618001144

Cassidy R, Jordan P. Limitations of instantaneous water quality sampling in surface-water catchments: Comparison with near-continuous phosphorus time-series data. Journal of Hydrology 2011; 405: 182-193. doi:10.1016/j.jhydrol.2011.05.020

DREAL B. Directive nitrates 5ème programme d'actions en Bretagne, 2018

Dupas R. Les zones humides ripariennes, puits ou sources de phosphore dans les paysages agricoles ? Sciences Eaux &Territoires 2017; 40: 2-6

Flores-Cespedes F, Gonzalez-Pradas E, Fernandez-Perez M, Villafranca-Sanchez M, Socias-Viciana M, Urena-Amate MD. Effects of dissolved organic carbon on sorption and mobility of imidacloprid in soil. J Environ Qual 2002; 31: 880-8. doi:10.2134/jeq2002.8800

Gu S, Gruau G, Dupas R, Rumpel C, Creme A, Fovet O, et al. Release of dissolved phosphorus from riparian wetlands: Evidence for complex interactions among hydroclimate variability, topography and soil properties. Sci Total Environ 2017; 598: 421-431. doi:10.1016/j.scitotenv.2017.04.028

Gu S, Gruau G, Malique F, Dupas R, Petitjean P, Gascuel-Odoux C. Drying/rewetting cycles stimulate release of colloidal-bound phosphorus in riparian soils. Geoderma 2018; 321: 32-41. doi:10.1016/j.geoderma.2018.01.015

Hoffmann CC, Kjaergaard C, Uusi-Kamppa J, Hansen HC, Kronvang B. Phosphorus retention in riparian buffers: review of their efficiency. J Environ Qual 2009; 38: 1942-55. doi:10.2134/jeq2008.0087

Inglada J, Vincent A, Arias M, Tardy B, Morin D, Rodes I. Operational High Resolution Land Cover Map Production at the Country Scale Using Satellite Image Time Series. Remote Sensing 2017; 9: 95. doi:10.3390/rs9010095

Jarvie HP, Johnson LT, Sharpley AN, Smith DR, Baker DB, Bruulsema TW, et al. Increased Soluble Phosphorus Loads to Lake Erie: Unintended Consequences of Conservation Practices? J Environ Qual 2017; 46: 123-132. doi:10.2134/jeq2016.07.0248

Johnston AE, Poulton PR. Phosphorus in Agriculture: A Review of Results from 175 Years of Research at Rothamsted, UK. J Environ Qual 2019; 48: 1133-1144. doi:10.2134/jeq2019.02.0078

Jordan-Meille L, Rubaek GH, Ehlert PAI, Genot V, Hofman G, Goulding K, et al. An overview of fertilizer-P recommendations in Europe: soil testing, calibration and fertilizer recommendations. Soil Use and Management 2012; 28: 419-435. doi:10.1111/j.1475-2743.2012.00453.x

Krasner SW, McGuire MJ, Jacangelo JG, Patania NL, Reagan KM, Aieta EM. The Occurrence of Disinfection By-products in US Drinking Water. Journal - American Water Works Association 1989; 81: 41-53. doi:10.1002/j.1551-8833.1989.tb03258.x

Kronvang B, Audet J, Baattrup-Pedersen A, Jensen HS, Larsen SE. Phosphorus load to surface water from bank erosion in a Danish lowland river basin. J Environ Qual 2012; 41: 304-13. doi:10.2134/jeq2010.0434

McDowell RW, Moreau P, Salmon-Monviola J, Durand P, Leterme P, Merot P. Contrasting the spatial management of nitrogen and phosphorus for improved water quality: Modelling studies in New Zealand and France. European Journal of Agronomy 2014; 57: 52-61. doi:10.1016/j.eja.2013.09.011

Moatar F, Floury M, Gold AJ, Meybeck M, Renard B, Ferréol M, et al. Stream Solutes and Particulates Export Regimes: A New Framework to Optimize Their Monitoring. Frontiers in Ecology and Evolution 2020; 7. doi:10.3389/fevo.2019.00516

Musolff A, Fleckenstein JH, Opitz M, Büttner O, Kumar R, Tittel J. Spatio-temporal controls of dissolved organic carbon stream water concentrations. Journal of Hydrology 2018; 566: 205-215. doi:10.1016/j.jhydrol.2018.09.011

Roberts WM, George TS, Stutter MI, Louro A, Ali M, Haygarth PM. Phosphorus leaching from riparian soils with differing management histories under three grass species. Journal of Environmental Quality 2020; 49: 74-84. doi:10.1002/jeq2.20037

Roberts WM, Stutter MI, Haygarth PM. Phosphorus retention and remobilization in vegetated buffer strips: a review. J Environ Qual 2012; 41: 389-99. doi:10.2134/jeq2010.0543

Stamm C, Jarvie HP, Scott T. What's more important for managing phosphorus: loads, concentrations or both? Environ Sci Technol 2014; 48: 23-4. doi:10.1021/es405148c

Stutter MI, Langan SJ, Lumsdon DG. Vegetated buffer strips can lead to increased release of phosphorus to waters: a biogeochemical assessment of the mechanisms. Environ Sci Technol 2009; 43: 1858-63. doi:10.1021/es8030193

Thomas Z, Abbott BW, Troccaz O, Baudry J, Pinay G. Proximate and ultimate controls on carbon and nutrient dynamics of small agricultural catchments. Biogeosciences 2016; 13: 1863-1875. doi:10.5194/bg-13-1863-2016

Tranvik LJ, Cole JJ, Prairie YT. The study of carbon in inland waters-from isolated ecosystems to players in the global carbon cycle. Limnology and Oceanography Letters 2018; 3: 41-48. doi:10.1002/lol2.10068

Vidon PG, Welsh MK, Hassanzadeh YT. Twenty Years of Riparian Zone Research (1997-2017): Where to Next? J Environ Qual 2019; 48: 248-260. doi:10.2134/jeq2018.01.0009

Wen H, Perdrial J, Abbott BW, Bernal S, Dupas R, Godsey SE, et al. Temperature controls production but hydrology regulates export of dissolved organic carbon at the catchment scale. Hydrology and Earth System Sciences 2020; 24: 945-966. doi:10.5194/hess-24-945-2020

Chapitre 5: Modulation dans le réseau hydrographique des dynamiques des exports de C-N-P dans un bassin versant agricole de méso-échelle

Ce chapitre a fait l'objet d'une publication : **Casquin A, Gu S**, Dupas R, Petitjean P, Gruau G, Durand P. **River network alteration of C-N-P dynamics in a mesoscale agricultural catchment**. Sci Total Environ 2020; 749: 141551. doi:10.1016/j.scitotenv.2020.141551

Résumé

La majorité des écosystèmes aquatiques terrestres mondiaux sont touchés par l'eutrophisation, notamment en raison des sources de nutriments d'origine agricole. Dans l'Union Européenne, il existe un décalage entre l'échelle de l'évaluation réglementaire et la taille des bassins versants de recherche. La Directive Cadre sur l'Eau fixe des objectifs de qualité de l'eau à la méso-échelle (50-500 km²), une échelle à laquelle les processus dans les versants et dans les cours d'eau influencent les dynamiques d'export du carbone (C), de l'azote (N) et du phosphore (P). Inversement, les bassins versants de recherche se concentrent sur les têtes de bassin versant pour élucider les processus « versant » tout en minimisant l'influence des processus « rivière » sur les dynamiques des exports du C-N-P. Étant donné que les processus dans les versant et les rivières ont des facteurs hydro-climatiques communs, leurs influences relatives sur les exports sont difficile à distinguer à la méso-échelle. Dans ce travail, nous avons réalisé un échantillonnage synoptique répété de 18 têtes de bassin versant dans un bassin versant agricole intensif de 300 km^2, une modélisation stochastique spatialisée et des calculs de bilan de masse pour différencier ces facteurs à la méso-échelle. L'objectif principal était de quantifier comment les processus « rivière » modifiaient la dynamique des exports de C-N-P dans différentes conditions de débit, de concentration et de température. Nos résultats ont montré que le débit était le principal facteur de contrôle des modulations des exports dans le réseau hydrographique, tandis que la température et la concentration des sources n'avaient que peu ou pas d'influence. L'influence des processus « rivière » atteint son maximum pendant les périodes d'étiage, avec jusqu'à 50 % de production apparente de carbone organique dissout (DOC), jusqu'à 100 % de rétention apparente du nitrate (NO_3) et jusqu'à 50 % de rétention apparente du phosphore total (TP). Malgré les modulations élevées du signal hydrochimique C-N-P à faible débit par les processus « rivière », leurs influences sur les flux annuels sont faibles pour le NO_3 (médiane de -10 %) et le DOC (médiane de +25 %), et trop variables pour tirer des conclusions pour le TP. En raison des différences des taux de modulations du carbone et des nutriments dans le réseau hydrographique, les rapports stoechiométriques varient considérablement entre les têtes de bassin versant et l'exutoire du bassin versant de méso-échelle, en particulier pendant la saison d'étiage sensible à l'eutrophisation.

Abstract

The majority of freshwater ecosystems worldwide suffer from eutrophication, particularly because of agriculture-derived nutrient sources. In the European Union, a discrepancy exists between the scale of regulatory assessment and the size of research catchments. The Water Framework Directive sets water quality objectives at the mesoscale (50-500 km²), a scale at which both hillslope and in-stream processes influence carbon (C), nitrogen (N) and phosphorus (P) dynamics. Conversely, research catchments focus on headwaters to investigate hillslope processes while minimising the influence of river processes on C-N-P dynamics. Because hillslope and river processes have common hydro-climatic drivers, the relative influence of each on C-N-P dynamics is difficult to disentangle at the mesoscale. In the present study, we used repeated synoptic sampling throughout the river network of a 300 km^2 intensively farmed catchment, spatial stochastic modelling and mass balance calculations to analyse this mesoscale conundrum. The main objective was to quantify how river processes altered C-N-P hydrochemical dynamics in different flow, concentration and temperature conditions. Our results show that flow was the main control of alterations of C-N-P dynamics in the river network, while temperature and source concentration had little or no influence. The influence of river processes peaked during low flow, with up to 50% of dissolved organic carbon (DOC) production, up to 100% of nitrate (NO_3) retention and up to 50% of total phosphorus (TP) retention. Despite high percentages of river processes at low flow, their influence on annual loads was low for NO_3 (median of -10%) and DOC (median of +25%) but too variable to draw conclusions for TP. Because of the differing river alteration rates among carbon and nutrients, stoichiometric ratios varied greatly from headwaters to the outlet, especially during the eutrophication-sensitive low-flow season.

Keywords:

Carbon; Nitrogen; Phosphorus; In-stream processes; Stochastic modelling; Catchment

Highlights:

- Assessment of in-stream alterations of C-N-P dynamics in a mesoscale catchment
- Repeated synoptic sampling of headwaters and stochastic landscape mixing modelling
- In-stream processes influence C-N-P dynamics greatly but annual loads little
- Streamflow is the key control of instream processes.

1. Introduction

Human activities have impacted water and nutrient cycles considerably in the Anthropocene (Galloway et al., 2003; Steffen et al., 2015; Abbott et al., 2019), with the majority of freshwater and coastal ecosystems worldwide suffering from eutrophication (Le Moal et al., 2018). Eutrophication threatens biodiversity and human water uses such as drinking water, bathing and hydropower production. In western countries, most phosphorus (P) and nitrogen (N) in rivers originates from diffuse agricultural sources (Van Drecht et al., 2003; Dupas et al., 2015). In the European Union, the Water Framework Directive (Water Framework Directive, 2000) sets an objective of good ecological status in all water bodies, and nutrient concentrations are often responsible for not reaching this status. Most water bodies range in size from 50-500 km², which is considered “mesoscale” because of its intermediate size between elementary headwater catchments and large river systems.

In mesoscale catchments, concentration dynamics are influenced by both hillslope and in-stream processes, and their relative effects are difficult to disentangle. Some experimental designs focus specifically on hillslope processes, while others, such as river network studies, focus on in- and near-stream processes.

Research catchments set up in agricultural areas are usually <10 km² (Burns et al., 2019) to capture hillslope processes, but they ignore in-stream processes. Information consists of high-frequency water discharge data and nutrient concentration measurements, sometimes supplemented by soil and groundwater monitoring data. Nutrient dynamics are often interpreted as the result of water pathways in hillslopes that vary according to hydro-climatic variability. River network studies consist either of mechanistic modelling (Garnier et al., 2018) or quantitative estimates of nutrient processing by upscaling results of reach-scale experiments (Wollheim et al., 2008; Mineau et al., 2015). Processing of a nutrient (or carbon (C)) in each segment of a hydrographic network depends on in-stream concentration, temperature, river stage and water velocity (Mulholland et al., 2008). To calibrate stream-processing rates, multiple tracer injection experiments are necessary; however, these experiments are generally performed in small streams (Tank et al., 2008) and/or during low-flow and steady-state conditions. In-situ measurement of processing coefficients is impractical and uncommon for rivers, although they can have disproportionate impact on downstream nutrient delivery (Ensign and Doyle, 2006; Ye et al., 2017). For rivers with high nutrient concentrations, Aguilera et al. (2013) showed that upscaling coefficients and models derived from reach experiments perform poorly. Calibration of nutrient input into streams relies on correlations between nutrient concentrations and landscape descriptors, such as the percentage of arable fields for N (Wollheim et al., 2008) or percentage of wetlands for C (Wollheim et al., 2015). This approach is not feasible for P, as the correlation between landscape composition and P concentration in headwater catchments is weak (Bol et al.,

2018). River network studies often assume that C, N and P are consumed, as most focus on nutrient removal, especially for N. P and C alterations in river networks are discussed less often, and studies that assess C, N and P are even rarer (Maranger et al., 2018).

Instead of studying hillslope and in-stream processes separately, some studies observed an integrated hydrochemical signal in mesoscale and larger catchments. Meybeck and Moatar (2012) and Moatar et al. (2017) developed a segmented method to analyse the concentration-discharge (C-Q) relationship, in which they assumed that in-stream biogeochemical control of the C-Q slope dominated below the median discharge and hillslope hydrological control dominated above the median discharge. Along the same lines, Minaudo et al. (2019) divided C-Q relationships into quickflow and baseflow components. Like in small research catchments, nutrient export patterns at the mesoscale have often been interpreted in terms of spatial distribution of sources vertically and laterally along hillslopes (Dupas et al., 2016; Musolff et al., 2016; Musolff et al., 2017; Abbott et al., 2018; Botter et al., 2019). A positive C-Q slope indicates shallow and/or near-stream sources, while a negative C-Q slope indicates deep and/or upslope sources. These interpretations of C-Q relationships, however, require caution when two processes influence concentration dynamics in a similar way (Bol et al., 2018; Minaudo et al., 2019). For example, biogeochemical retention within river networks during low flow can easily be confounded with decreasing nutrient delivery caused by a lack of hydrological connectivity with terrestrial nutrient sources.

In this study, we developed a new method to disentangle hillslope from in- and near-stream controls of C-N-P dynamics in a mesoscale catchment. We addressed both apparent retention and apparent production in the river network of C and nutrients without relying on relationships derived from reach-scale experiments. We performed repeated synoptic sampling every two weeks for 18 months, and measured dissolved organic C (DOC), nitrate (NO_3), total P (TP), soluble reactive P (SRP) and chloride (Cl) concentrations in 18 headwater streams and at the outlet of an intensively farmed mesoscale catchment. We then used the headwater catchment data to calibrate a stochastic landscape mixing model to simulate the integrated hillslope nutrient hydrochemical signal of the catchment (expected nutrient concentrations at the outlet assuming no in-stream processes), which we ultimately compared to the hydrochemical signal measured at the outlet. The objectives were to i) quantify the differences observed between modelled and measured nutrient hydrochemical signals at the mesoscale catchment outlet for diverse flow conditions, ii) identify the main control among hydrology, temperature and concentration levels on the observed differences and iii) assess on a seasonal and annual basis the net impact of river network alterations on the export of DOC, NO_3 and TP and possible consequences for downstream ecosystems.

2. Materials and Methods

2.1. Study area

The catchment studied was the 300–km² upper section of the 375–km² Yvel catchment, an agricultural catchment of Strahler order 5 in Brittany, western France (Figure 1). The Yvel river is the main tributary of the “Lac au Duc”, a 3–million m^3 recreational and drinking water reservoir downstream of the upper section that has been subjected to cyanobacteria blooms since the 1970s (ODEM, 2012). Hereafter, the article refers to the Yvel catchment exclusively as this 300 km² upper section.

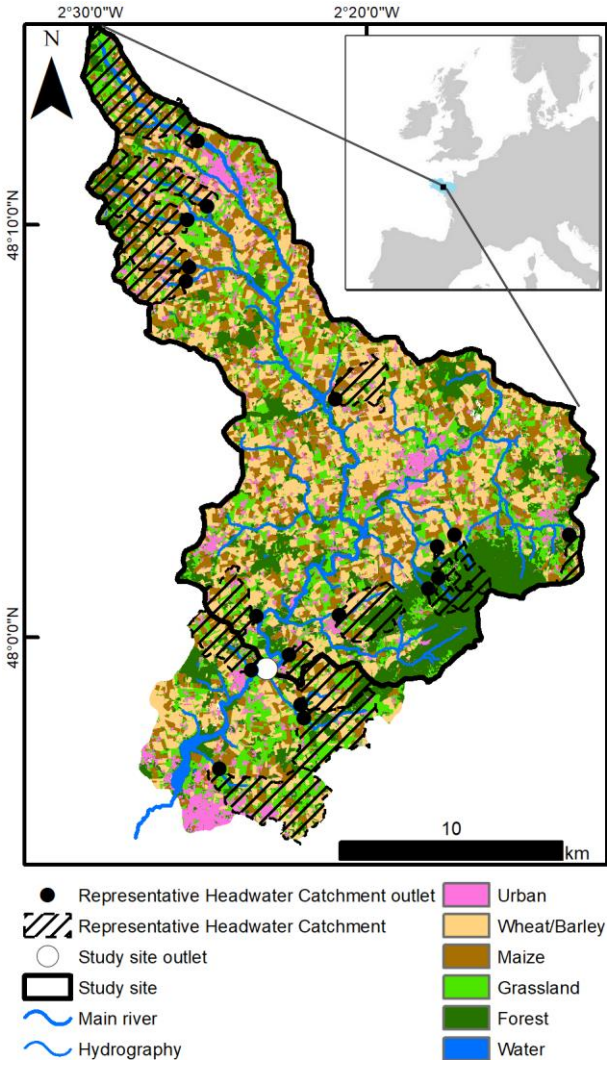


Figure 1. Hydrographic network and land use of the Yvel catchment in 2018. The bold black line outlines the upper section of the Yvel catchment, whose outlet was monitored for water quality and discharge. The dashed areas represent the 18 representative subcatchments monitored, 4 of which lay outside of the upper section of the catchment.

The climate is temperate oceanic, with mean ± standard deviation of annual rainfall, temperature and runoff calculated from 1998-2017 of 777±132 mm, 11.7±0.5°C and 256±115 mm, respectively. The wettest and coldest months (1998-2017) span from November to March (mean temperature: 7.1°C, mean precipitation: 76 $mm.month^{-1}$) while the warmest months span from June to September (mean temperature: 17.1°C, mean precipitation: 47 mm.month-

^{1}). Almost all precipitation is rain, as freezing temperatures are rare. Elevations range from 33-297 m above sea level. The centre of the catchment is the flattest zone, with most slopes <5%, and long and regular hillslopes. In the north and south, the relief is more uneven, with shorter hillslopes and steeper slopes. The southeast, the forested part of the catchment, has the steepest slopes (5-15%). The bedrock consists of impervious, locally fractured and fissured Brioverian schists, capped by 1-30 m of weathered material. The hydrology is controlled by the dynamics of the shallow water table within the weathered material, as observed in the nearby Kervidy-Naizin research catchment (Molénat et al., 2002). Mean annual discharge at the catchment's outlet is 2,200 $L.s^{-1}$ (19.3 $mm.month^{-1}$), while mean monthly discharge ranges from 157 $L.s^{-1}$ (1.40 $mm.month^{-1}$) in August to 5,600 $L.s^{-1}$ (45.16 $mm.month^{-1}$) in February. The Q90:Q10 ratio (the ratio of the 90th percentile to the 10th percentile of long-term discharge) is 151 (= 6310/41.75). This is consistent with a mostly shallow/reactive hydrological regime, with pronounced low-flow periods and fast and intense floods, as observed in other similar "flashy" catchments in the region.

Soils in the catchment are generally shallow, with 70% of them <70 cm deep (Fig. 1S, Supplementary material). Deeper soils prevail in the north, while thinner soils tend to prevail in the south. Two soil types dominate the catchment: Two soil types dominate the catchment: Luvisols in the north and brown soils (Cambisols) in the rest of the catchment (Fig. 2S, Supplementary material). Shallow undifferentiated soils are found on steep slopes in the southeast. Soils are well drained in plateau and slope domains, but are often hydromorphic in valley bottoms and thus define riparian wetlands (22% of the area of the catchment). Cultivated soils in riparian wetlands are generally tile-drained (Fig. 3S, Supplementary material). Land use was derived from automatic classification of Sentinel 2 satellite images taken during 2018 (Inglada et al., 2017). Arable fields (maize and winter cereals) cover 54% of the catchment (Fig. 1). Grasslands (21%, mostly leys in rotation), forest (18%) and urban areas (6%) comprise the rest of the catchment. The density of the hedgerow network is 71 $m.ha^{-1}$. The north has a larger percentage of grasslands and more hedgerows than the centre and south. The catchment has a population of ca. 23,100 inhabitants (INSEE, 2015) (6,200 and 5,200 in the two largest towns), which results in a population density of 77 $inhabitants.km^{-2}$. Approximately half of the population is connected to one of the seven wastewater treatment plants (WWTPs), which operate with different technologies (activated sludge, trickling filter, settling ponds) (section 3.3 and Supplementary material section 2), while the other half relies on individual septic tanks. The climate, soil and agricultural properties of the Yvel catchment are similar to the 5 km^2 Kervidy-Naizin research catchment (Fovet et al., 2018), our reference site for catchment research in Brittany (Gascuel-Odoux et al., 2018). With this in mind, the present study can be considered an upscaling exercise from an elementary headwater catchment to a 300 km² mesoscale catchment.

2.2. General methodological approach

Our method to estimate the alteration of the signals of NO_3, TP and DOC concentrations by the river network consisted of three main steps (Fig. 2). First, we selected and monitored representative subcatchments to characterise the diversity of headwater hydrochemical signals in the entire catchment.

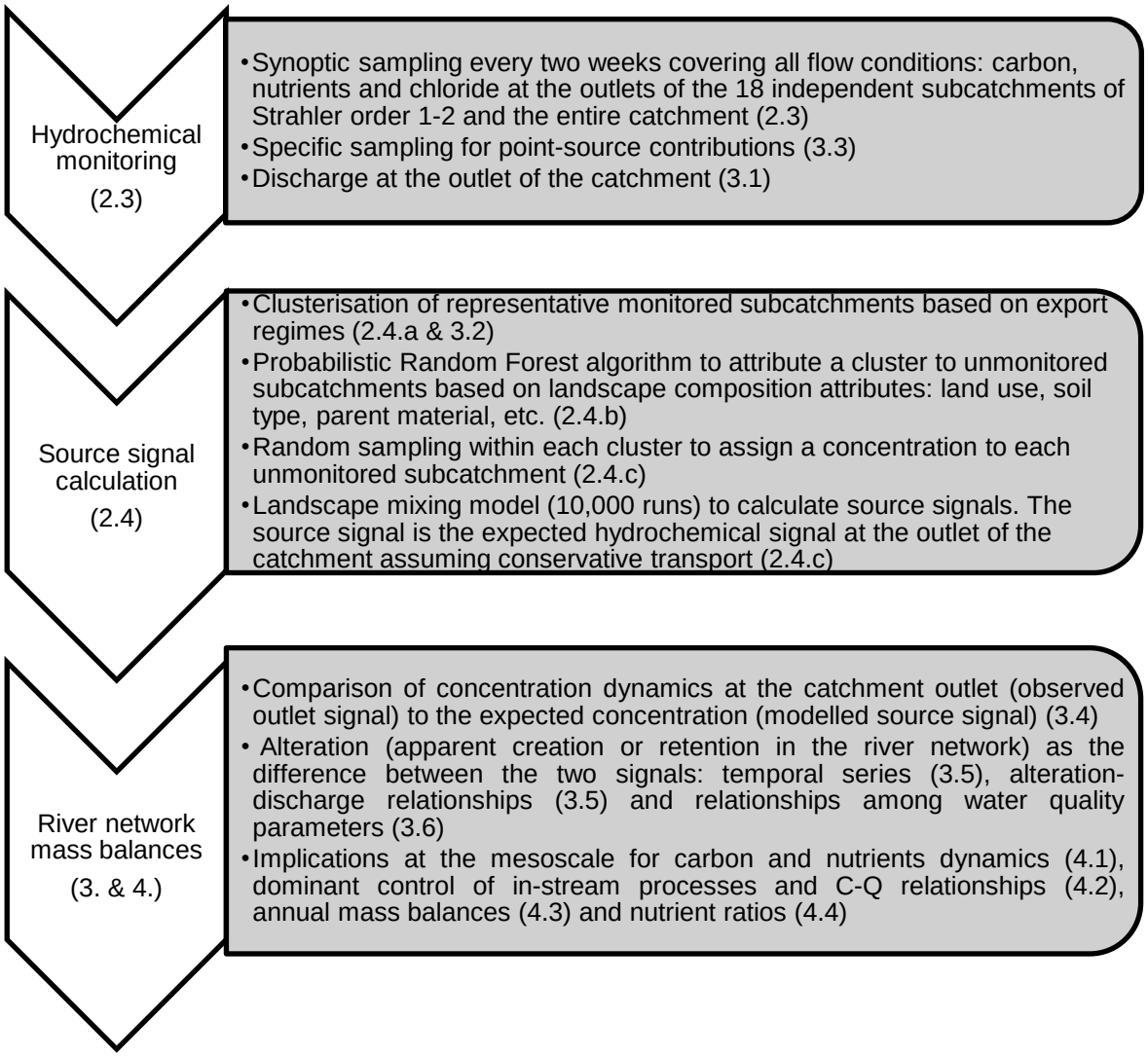


Figure 2. Flowchart of the methodological developed. Numbers in parentheses refer to sections of this article.

Then, we used a statistical modelling approach, based on landscape composition attributes, to generalise the observations of the monitored subcatchments to all subcatchments in the Yvel catchment. After adding point-source loads from the WWTPs to this signal, we constructed the “source signal” of the Yvel catchment. This source signal had two components (Eq.3, section 2.4.c): diffuse and point-source. The diffuse component was based on the monitored subcatchment signals, which included truly diffuse agricultural sources from fields, small point sources (e.g. leaks from septic tanks or barns) and retention processes within subcatchments. The “classic” point-source component represented chemical loads from the WWTPs. The source signal was an estimate of the hydrochemical signal at the outlet without

the in-stream processes in the river network (i.e. those occurring in the water column and hyporheic zone). The hydrochemical signal observed at the outlet of the entire catchment (i.e. “outlet signal”) was monitored on the same dates as the representative monitored subcatchments. We then estimated in-stream processes as the outlet signal minus the source signal, using stochastic mass balance calculations for the river network, as described in the following subsections.

2.3. Hydrochemical monitoring

The monitoring strategy consisted of repeated synoptic sampling of the 18 selected monitored subcatchments and the outlet of the entire catchment (Fig. 1). The 18 subcatchments were selected based on their Strahler order (1-2), size (0.8-12.6 km^2), lack of a WWTP, representativeness of the set of subcatchments in the entire catchment and accessibility. Taken together, these 18 subcatchments covered 28% of the Yvel catchment’s area (Table S1, Supplementary material).

All 19 monitoring points (monitored subcatchments and outlet of the catchment) were sampled approximately every two weeks from April 2018 to July 2019 (30 dates in total). The seven wastewater treatment plants (WWTP) discharging into the river network were also sampled to evaluate their carbon, nutrient and chloride load. This was done by measuring concentration and discharge immediately upstream and downstream of the plants on two dates: 24 September 2018 and 11 December 2018. Dimensions of the WWTPs ranged from 150-4,700 population equivalent (Table S2, Supplementary material).

All water samples were filtered *in situ* immediately after sampling. Samples were filtered by cellulose acetate filters of 0.45 µm pore size for total dissolved P (TDP) and SRP, and 0.20 µm pore size for DOC, dissolved inorganic C (DIC), Cl and NO_3 analysis. All filters were rinsed in the laboratory with 20 ml of deionised water before use. We also collected an unfiltered water sample to analyse TP. All samples were transported to the laboratory in a cool box and then refrigerated at 4°C until analysis.

P (TP, TDP and SRP) and C (DOC and DIC) were analysed within 48 h of sampling, while anions (NO_3 and Cl) were analysed within one week. Analytical methods described here are for all water samples during the whole 18 months campaign and for WWTP sampling. SRP was determined colorimetrically via reaction with ammonium molybdate (Murphy and Riley, 1962) applied directly to the <0.45 µm filtrates. The same method was used for TDP and TP after digestion of the samples in acidic potassium persulfate. The precision of SRP, TDP and TP measurements was ±4, ±13, ±13 $\mu g.L^{-1}$, respectively. NO_3 and Cl concentrations were analysed by ionic chromatography (Dionex, DX120), with a precision of ±4%. DOC and DIC concentrations were analysed with a total organic analyser (Shimadzu TOC-5050A), with a precision of ±5%, using potassium hydrogen phthalate as the standard solution.

We used NO_3, TP and DOC to characterise the export regimes (section 2.4) and discuss their alterations in the river network throughout this article. We used Cl to assess disconnections of the WWTPs from the river network during the low-flow period. We used alteration of SRP only to interpret that of TP (section 3.6), and TDP and DIC results only to interpret alteration of the nutrient ratio in the river network (section 4.4).

2.4. Source signal calculation

The objective of the stochastic modelling was to generate the source signal. We first need to generate a hydrochemical signal for each unmonitored subcatchment of the Yvel catchment. A stochastic model, calibrated with data from the 18 monitored subcatchments (0.8 – 12.6 km^2) was applied to the 184 unmonitored subcatchments within the catchment, delineated with a 5 m resolution Digital Elevation Model (IGN, 2018). This model uses successively three techniques:

a. Clustering of the 18 monitored subcatchments based on export regime metrics (Hierarchical Clustering on Principal Components - HCPC).
b. Probabilistic classification of the unmonitored subcatchments according to the HCPC clusters, based on landscape composition attributes (Random Forest)
c. Monte-Carlo simulations of the source signal based on the probabilities computed in the previous steps and addition of the point source loads (Landscape mixing model)

a. Headwater clustering

We use FactoMineR package (Lê et al., 2008) v. 1.41 of R software v. 3.5.1 (R Core Team, 2019) to cluster the 18 monitored subcatchments into four clusters using HCPC. The six export regime metrics used in the clustering algorithm were the flow-weighted concentration (FWC) of NO_3, TP and DOC, along with their respective amplitudes of variation. We calculated FWC for each element as follows:

$$FWC = \frac{\sum_d c_d * Q_d}{\sum_d Q_d} \ (Eq. 1)$$

where d is the sampling date, c_d the concentration and Q_d the discharge at the outlet (a proxy of local discharge, which we did not monitor).

We calculated the amplitude of variation of each element as follows:

$$Amplitude = \frac{C90 - C10}{C50} \ (Eq. 2)$$

where C90, C50 and C10 are the 90^{th}, 50^{th} and 10^{th} percentiles of the concentration, respectively.

We calculated FWC and Amplitude for a one-year period (21 June 2018 to 11 June 2019) instead of the entire range of sampling dates, as the latter included April-July twice.

We grouped the 18 subcatchments into 4 clusters because this number of clusters provided a good compromise between cluster homogeneity and the number of subcatchments in each cluster.

b. Classification of unmonitored subcatchments

We classified each of the 184 unmonitored subcatchments into the 4 clusters of the 18 monitored subcatchments. To do this, we calculated nine predictors based on landscape composition: five land-use types (percentage of agricultural, winter crops and summer crops in the subcatchment, percentage of semi-natural areas; percentage of grasslands in the agricultural area), dominant soil and parent material, and percentage of tile drainage and riparian wetlands in the subcatchment. We ran a Random Forest algorithm (Breiman, 2001) using the R package RandomForest v. 4.6-14 (Liaw and Wiener, 2002). We chose eight predictors at each node of the classification tree, performed subsampling with replacement and generated a total of 10,000 trees. Ultimately, for each of the 184 unmonitored subcatchments, the algorithm calculated the probability of belonging to each of the four clusters.

c. Monte-Carlo simulation of the landscape mixing model

To generate the distribution of the diffuse component of the source signals, we performed 10,000 draws of a stochastic landscape mixing model. For each draw, we performed the following steps for each sampling date (n = 30):

1. One cluster is assigned to each unmonitored subcatchment (n = 184) following the probability table obtained through the Random Forest algorithm (Figure 3B)
2. A monitored subcatchment in the selected cluster was randomly assigned to each unmonitored subcatchment according to a uniform distribution (Fig. 3C).
3. The concentration of the diffuse component of each unmonitored subcatchment was set to equal that of the monitored subcatchment assigned (Fig. 3D)

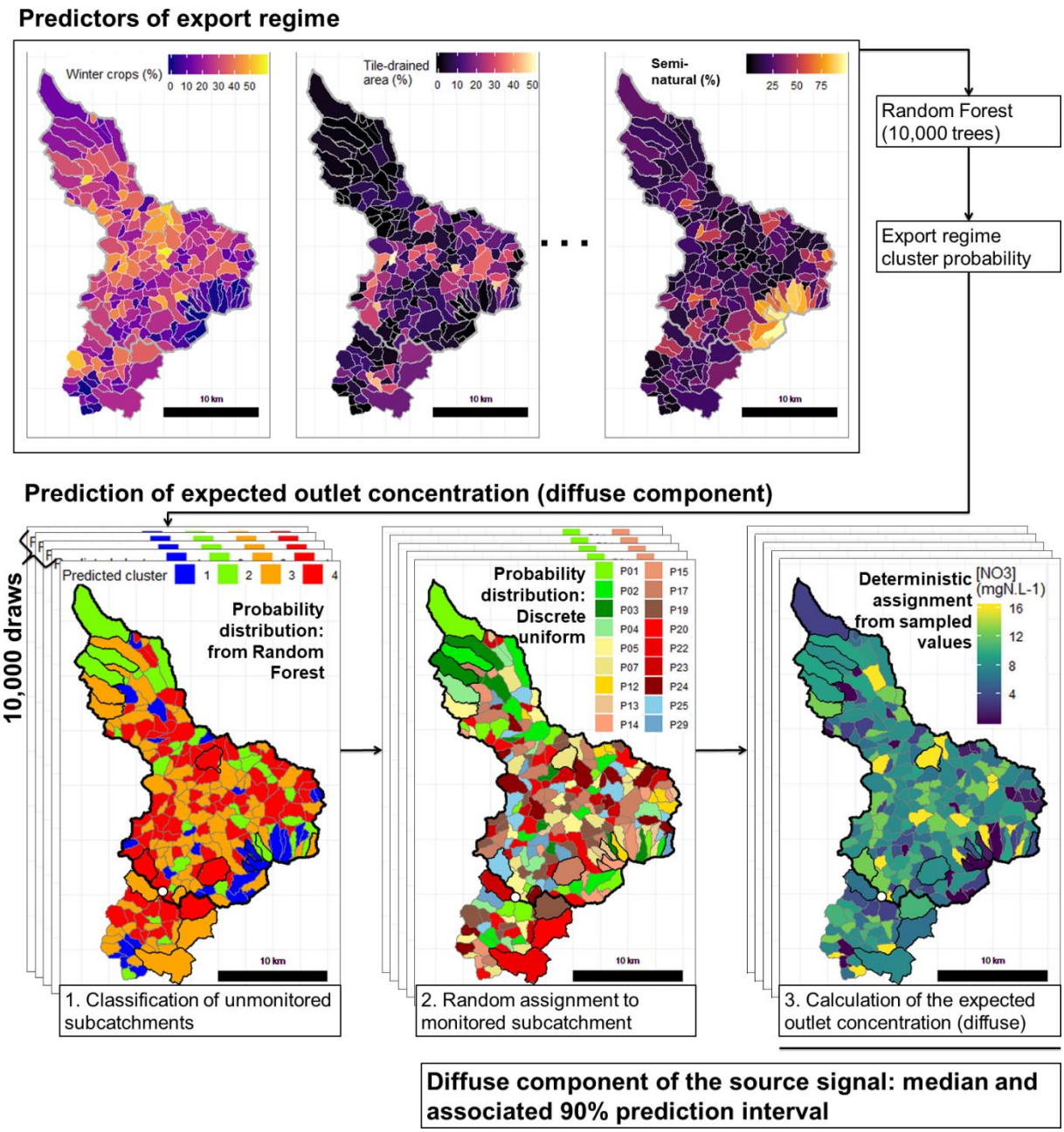


Figure 3. Steps to calculate the diffuse component of the source signal and its associated 90% prediction interval for one element on one date. The example is based on nitrate (NO3) concentrations measured on 24 April 2018. P01 to P29 in the random assignment map identify the monitored subcatchments. White dots on the maps are the outlet of the catchment. Bold borders outline monitored subcatchments and the entire catchment; light borders outline unmonitored subcatchments.

For each sampling date, this landscape mixing model generated a stochastic diffuse source signal for each subcatchment of the catchment. For each date, the source signal C_d was defined as the sum of its diffuse component and point-source component:

$$C_d = \frac{\sum_i C_{i,d} * A_i}{\sum_i A_i} + k * \frac{b * L_{ps}}{Q_d} \quad (Eq. 3)$$

where $C_{i,d}$ is the expected concentration at the outlet considering conservative transport in the river network, i the number of the subcatchment (n=198; 14 monitored and 184 unmonitored),

A_i the area of subcatchment i, L_{ps} the measured point-source load (section 3.3), b a stochastic coefficient (0.8-1.2, different for each draw of the model) used to represent uncertainty in point-source estimates, and k a conversion factor.

Because discharge was available only at the catchment outlet, we assumed the same constant specific discharge throughout the catchment. This assumption is reasonable during stable flow conditions, due to the relatively flat topography, the homogeneous lithology and the relatively small catchment size (Aguilera et al., 2013; Czuba et al., 2018), but it can lead to unquantified uncertainty during localised storm events. To specify the discharge regime condition during sampling we used the baseflow separation algorithm of Nathan and McMahon (1990) in the Ecohydrology R package of (Fuka et al., 2018). We then calculated a quickflow index based on the quickflow/discharge ratio on each sampling date. The quickflow index was considered "low", "moderate" or "high" when it was <0.33, 0.33-0.67 or >0.67, respectively. On sampling dates during the low-flow period, 1-14 of the monitored subcatchments had dried up depending on the drought severity; they were assigned null concentration and area ($A_i = C_{i,d} = 0$) when calculating Cd (Eq. 3). We assumed that total point-source load to remain constant throughout the sampling period, which is supported by our observations of NO_3, TP, SRP and Cl (section 3.3). However, we also observed complete disconnect of some WWTPs on the driest dates (discharge <150 $L.s^{-1}$ at the outlet), suggesting that a part of point-source loads on these dry dates did not enter the main river network. We therefore used Cl as a conservative element to estimate the hydrological disconnect during the summer low-flow periods. The proportion of point-source load entering the river network on these dry dates was calculated such that the Cl mass balance remained null at the outlet of the catchment. In order to apply the same methodology in areas affected by saline intrusions, we suggest combining multiple tracers such as pharmaceutical molecules (carbamazepine, gadolinium) or other organic compounds (caffeine, fluorescent organic matter) (Willams et al. 2013; Richards et al. 2017).

In the mass-balance calculations, alteration signals equalled outlet signals (observed outlet concentrations) minus source signals (modelled expected concentrations). Positive or negative alteration signals represented apparent production or retention, respectively, in the river network. We calculated alteration signals in absolute and relative terms, as a function of both time and discharge. Discharge has been monitored at the catchment outlet since 1968 (gauge J8363110 from DREAL). We used the alteration-discharge (A-Q) relationships for NO_3, TP and DOC to calculate their annual alteration rates (relative mass-balances), as the flow-weighted mean of daily alteration, from 1998-2017.

3. Results

3.1. Hydro-climatic conditions

The water years 2017-2018 and 2018-2019 were normal and dry compared to local mean runoff (253 mm.y^{-1} from 1998-2017), with annual runoff of 238 and 117 mm.y^{-1}, respectively. The dates in our sampling campaigns were representative of each of the 10 deciles defined over the 1998-2017 dataset. Of the 30 sampling dates, 13, 13 and 4 had stable, moderately stable and flood-event hydrological conditions (low, moderate and high quickflow, respectively) (Fig. 4). Mean annual temperatures in 2018 and 2019 (11.9 and 11.6°C, respectively) were similar to the long-term mean of 11.7 °C (1998-2017). There was clear seasonality in discharge and temperature, with the high-flow period from December-April and the highest temperature from May-September (Fig. 5).

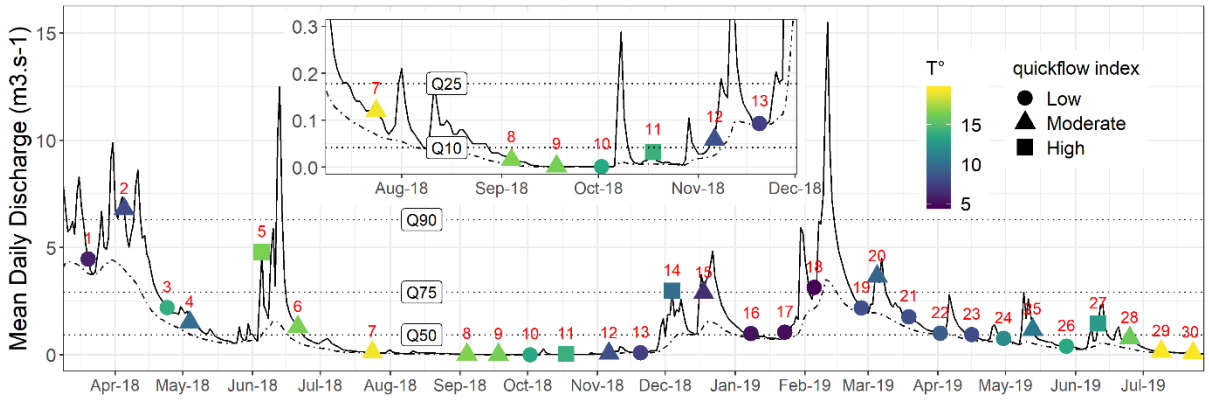


Figure 4. Discharge variations during the study period. The solid line is the mean daily discharge and dot-dash line is the associated baseflow. Horizontal dotted lines indicate 10th, 25th, 75th and 90th percentiles of discharge (Q) from 1998-2017. For each sampling campaign (numbers in red), the shape of the symbol indicates the level of the quickflow index and its colour the mean air temperature of the previous 15 days. The inset shows discharge fluctuations during the low-flow period from July-November 2018.

3.2. Headwater clustering and classification

The four clusters identified by the HCPC clearly differed in export regimes for NO_3, DOC and TP (Fig. 5). Subcatchments in the first cluster (n=3) had low exports of the three elements and large annual amplitudes of NO_3; they corresponded to the forested subcatchments. Subcatchments in the second cluster (n=4) had moderate NO_3 and TP exports but higher DOC export than other clusters; they corresponded to subcatchments with mixed land-use (i.e. annual crops plus grassland and/or forest). Subcatchments in clusters 3 (n=7) and 4 (n=4) had higher NO_3 exports than other clusters. Although most of their land use was arable fields, those in cluster 3 had small amplitudes of TP, while those in cluster 4 had low DOC exports and the highest NO_3 exports of all subcatchments, as well as a larger percentage of tile drainage.

The estimated error rate of the Random Forest algorithm's assignment of an export regime to unmonitored subcatchments was 33%, and the confusion matrix showed that only similar clusters could be confused (e.g. a cluster 3 monitored subcatchment could be assigned an

export regime from cluster 2 or 4 but not from cluster 1). The five most important predictors were the percentage of winter crops and tile-drained land in the subcatchment, percentage of grassland in the agricultural area, dominant soil type and percentage of semi-natural areas in the subcatchment.

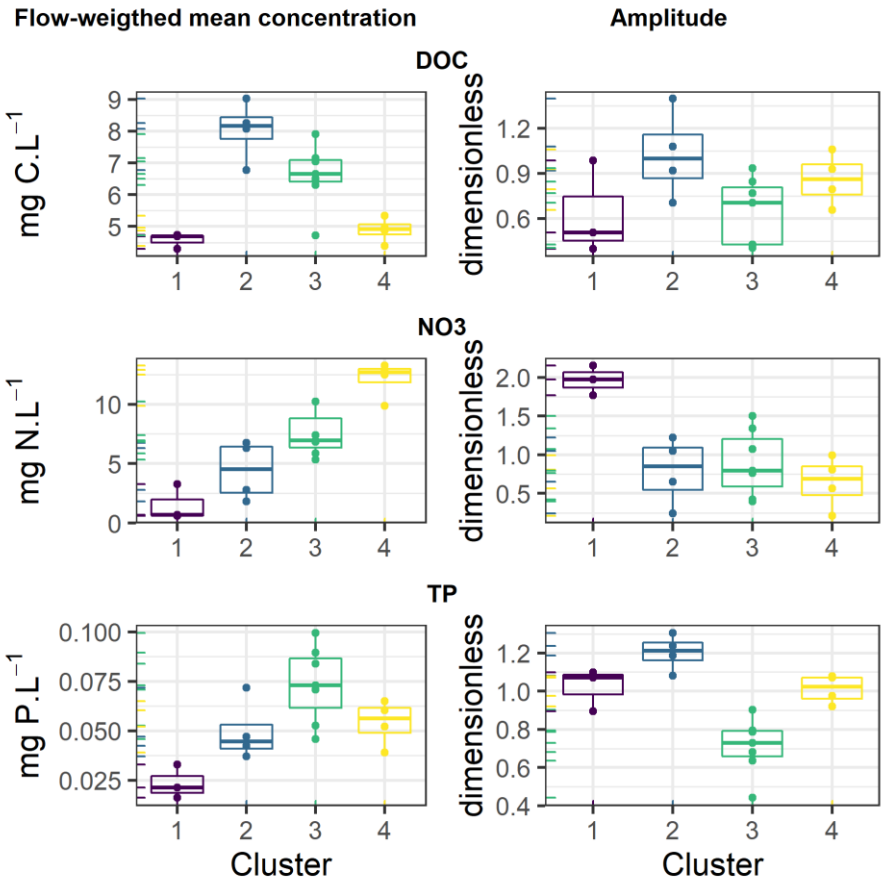


Figure 5. Annual flow-weighted mean concentration and amplitude of DOC, NO_3 and TP in the 18 monitored subcatchments from 21 June 2018 to 11 June 2019 (22 dates), clustered into 4 clusters that differed in export regimes of these elements. Amplitude = (C90-C10)/C50, where C90, C50 and C10 are the 90th, 50th and 10th percentiles of the concentration, respectively

3.3. Point-source loads

Daily total loads of NO_3, TP, SRP and Cl were similar on both point-source sampling dates (Table 1), despite having completely different flow conditions (Fig. 4).

Table 1. Estimated daily total loads (kg) of NO_3, TP, SRP, DOC and Cl for the two point-source sampling dates

Date	NO_3	TP	SRP	DOC	Cl	Flow condition
24 Sep 2018	53.2	1.97	1.62	18.8	162.8	drought
11 Dec 2018	57.1	2.00	1.25	3.3	168.7	moderate flow

Only DOC loads differed greatly (by one order of magnitude), perhaps due to differences in temperature and flow conditions. Most P leaving the WWTPs was SRP, which represented 82% and 62% of TP load on 24 September and 11 December 2018, respectively.

The results indicate that the uncertainty in point-source loads may have been higher than the maximum of 20% assumed in the landscape mixing model (Eq. 3, section 2.4.c), particularly for DOC. Among the WWTPs, two of the smallest contributed disproportionately to the point-source loads of the catchment (Supplementary material).

3.4. Comparing source signal and outlet signal concentrations

Modelled source signals and observed outlet signals had similar concentration medians and ranges for each of the three elements, except during specific events or seasons (Fig. 6).

The modelled source signal for NO_3 ranged from 4.5-9.5 mg $N.L^{-1}$, while the observed outlet signal ranged from 0.5-9.0 mg $N.L^{-1}$. Observed concentrations at the outlet followed a clear seasonal pattern, which the source signal did not, with seasonal maxima during the winter high-flow period and minima during the autumn low-flow period (Fig. 6A). The outlet NO_3 concentration decreased gradually during the summer-autumn recession period but increased sharply during the winter rewetting period. Temporal dynamics of source and outlet signals of NO_3 concentrations matched closely for most of the study period, but not during from July-November 2018 and in July 2019, when concentration was much lower at the outlet (i.e. apparent retention).

The modelled source signal for TP (Fig. 6B) ranged from 0.041-0.151 mg $TP.L^{-1}$, while the observed outlet signal ranged from 0.051-0.420 mg $TP.L^{-1}$. Maximum TP concentrations corresponded to storm events that influenced both the source and outlet signals (sampling campaign no. 5, June 2018). We observed a seasonal pattern in the source signal during the low-flow period, arguably due to the degree of dilution of point-source contributions, but this seasonal pattern was not clearly visible at the outlet. According to this seasonal pattern in the source signal, TP concentrations peaked in late summer and were lowest in winter. Although source and outlet TP concentrations were similar for most of the year, they differed greatly on specific dates (e.g. campaign no. 5, June 2018) or for entire seasons (e.g. July-October 2018).

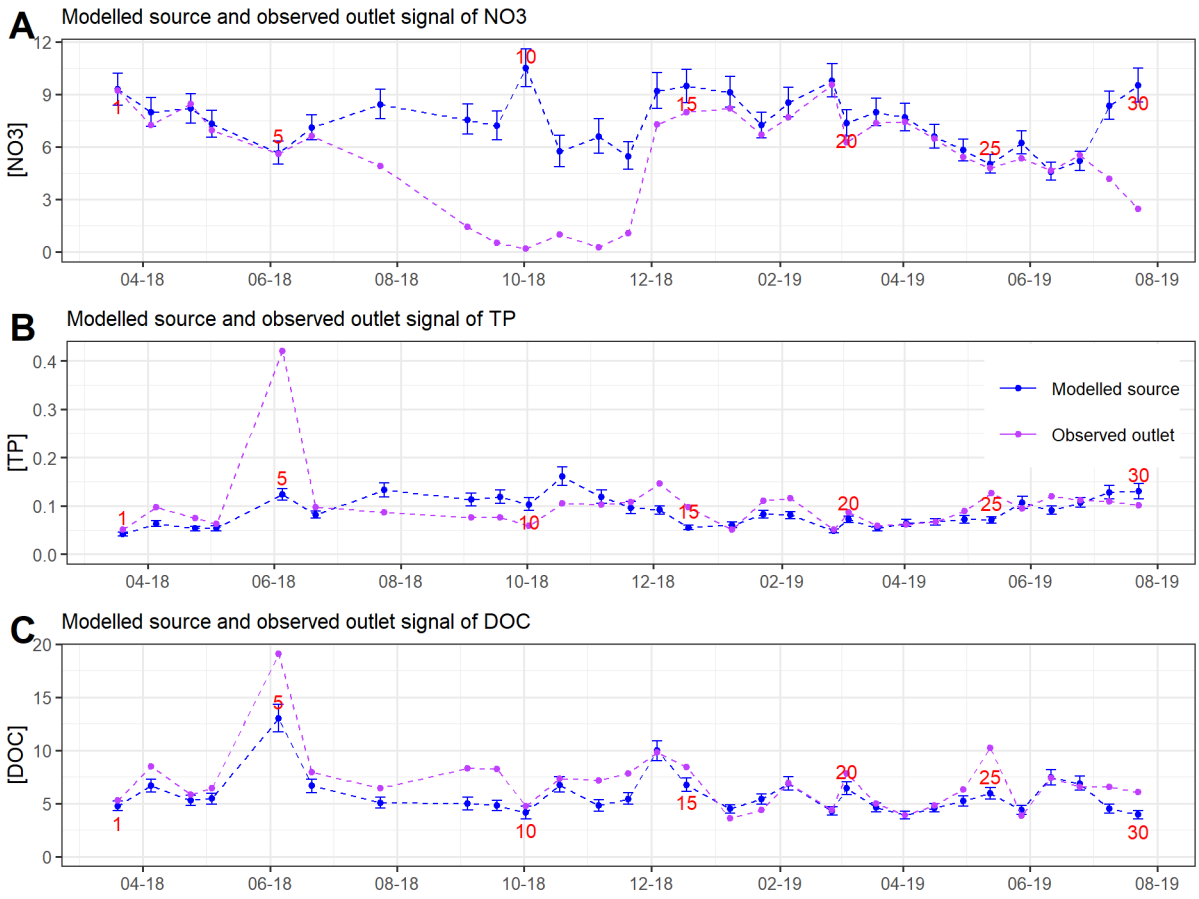


Figure 6. NO_3 (mg $N.L^{-1}$), TP (mg $P.L^{-1}$) and DOC (mg $C.L^{-1}$) concentrations measured at the catchment outlet (outlet signal) on 30 dates and the corresponding modelled expected concentrations (source signal). Error bars on the source signal represent the 90% prediction interval of source concentration obtained from 10,000 draws of the stochastic landscape mixing model (Eq. 3).

The modelled source signal for DOC (Fig. 6C) ranged from 3.6-13.1 mg $C.L^{-1}$, while the observed outlet signal ranged from 3.6-19.1 mg $C.L^{-1}$. Maximum DOC concentrations corresponded to a storm event that influenced both the source and outlet signals (i.e. June 2018). We observed no seasonal pattern in either signal. DOC temporal dynamics at the outlet closely matched those of the source signal, and concentrations were generally similar during winter months while they were higher at the outlet during the rest the year.

3.5. Apparent production and retention by the river network

Alterations estimated between source and outlet signals in the river network revealed moments of apparent production, retention or conservative transport. The “hot moments” of retention or production can correspond to either specific events (e.g. TP apparent production during a flow event, Fig. 7C) or entire periods (e.g. NO_3 apparent retention during the low-flow period, Fig. 7A).

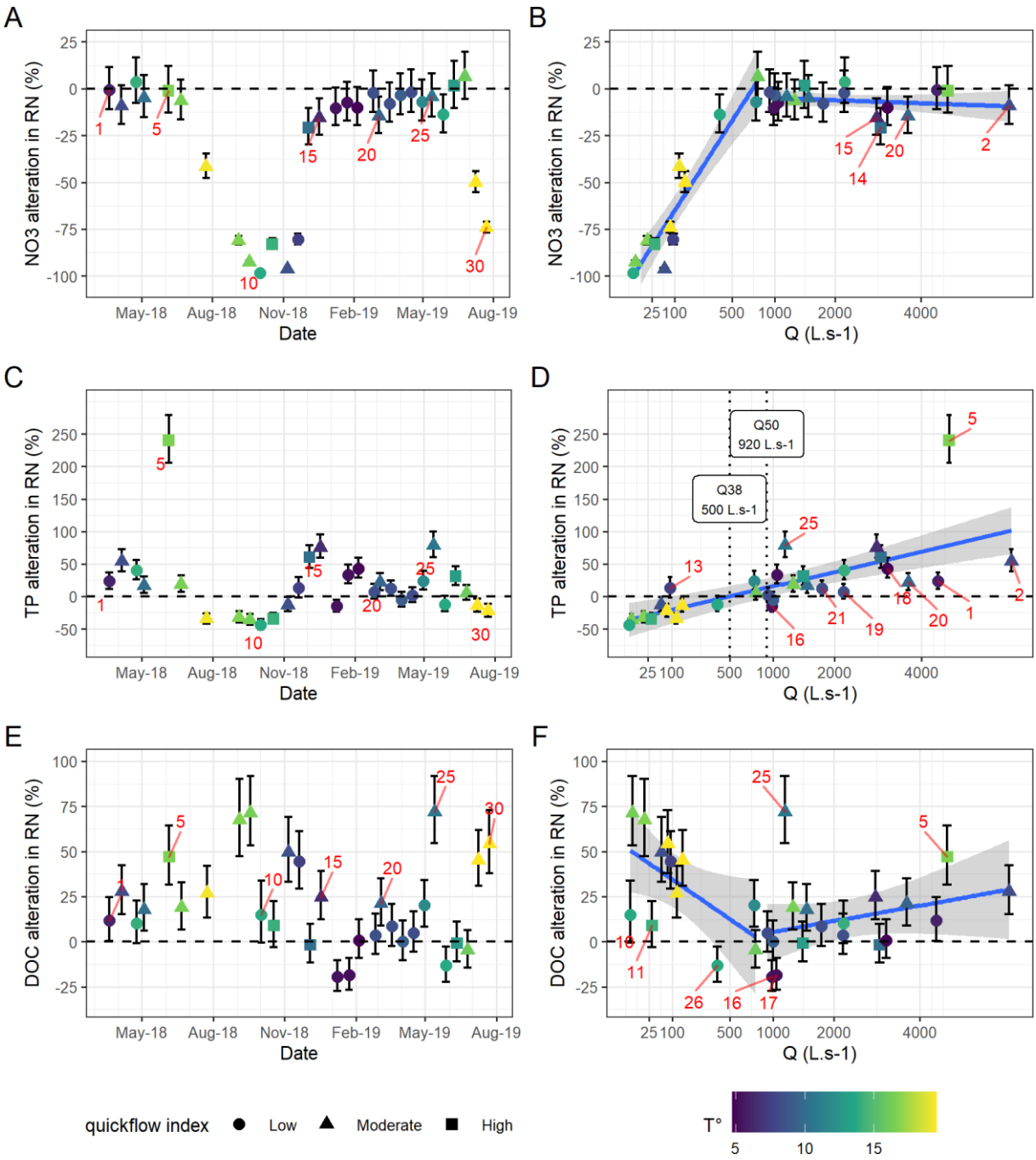


Figure 7. River network (RN) alteration of NO_3, TP and DOC as a function of (A, C and E) sampling date and (B, D and F) square-root-transformed mean daily discharge (Q). Error bars represent 90% prediction interval from 10,000 simulations. Blue lines are linear regressions of the median alteration for Q less than or greater than median Q (Q50). The shape of symbols indicates the quickflow proportion at the time of sampling and their colour the mean air temperature of the previous 15 days

River network alteration of the NO_3 source signal ranged from -98% to +6% (Fig. 7A). In-stream transport was nearly conservative (null alteration lay within 90% prediction interval) on 19 of 30 dates during the study period. We observed net NO_3 retention on the remaining 11 dates, especially during the low-flow period, from September-December 2018, when it exceeded 75% of input. We observed no substantial apparent NO_3 production. The quickflow index did not influence this seasonal retention pattern (e.g. June 2018). There was a linear relationship between NO_3 retention and square-root discharge for discharge <920 L.s-1, which

corresponds to the median long-term (1998-2017) discharge measured in the catchment (Fig. 7B). Above this discharge threshold, NO_3 transport appeared to be nearly conservative, regardless of temperature. We observed two outliers to this relationship during the rewetting period of the catchment in December 2018. Applying the alteration-discharge (A-Q) relationship to 10 years (2009-2018) of daily discharge yielded annual apparent NO_3 retention in the river network of 9-14% (Fig. 7B). We calculated annual alteration of NO_3, TP and DOC based on water discharge data only, as neither temperature nor source-signal concentrations (Figs. 4S and 5S, Supplementary material) had an influence.

River network alteration of the TP source signal ranged from -50% to +250% (Fig. 7C). In-stream transport was nearly conservative (null alteration lay within the 90% prediction interval) on only 6 of 30 dates during the study period. Of the remaining dates, 17 showed apparent production, while 7 showed apparent retention. From September-November 2018, which was dominated by low to very low flow, we observed apparent TP retention even during a small storm event on 18 October. Temporal dynamics of river network retention and production were influenced greatly by flow conditions, with storm events generally resulting in apparent net TP production (e.g. June 2018 and May 2019 storms; campaigns no. 5 and 25, respectively). The linear relationship between apparent TP alteration and square-root discharge had a similar slope below and above median discharge (Fig. 7D). Positive outliers to this relationship corresponded mostly to storm events and rewetting periods (campaign no. 13), while negative ones corresponded to stable hydrological conditions at the end of winter. When discharge was below or above 500 $L.s^{-1}$, we usually observed apparent retention or production, respectively, in the river network. Like for NO_3, we observed no effect of temperature. However, unlike NO_3, we observed no prolonged periods of conservative transport for TP. Assuming that the A-Q relationship during the study period (April 2018 – July 2019) is a constant feature of the studied catchment, the 10 years (2009-2018) of discharge data yielded annual apparent TP production of 42-174%.

River network alteration of the DOC source signal ranged from -19% to +72% (Fig. 7E). In-stream transport was nearly conservative on 11 of 30 dates during the study period. Of the remaining dates, 16 showed apparent production, while only 3 showed apparent DOC retention. A clear seasonal DOC production signal was observed from June-November 2018 (Fig. 7E), with maximum apparent production in September followed by a sharp decrease in October on the two dates when the catchment was the driest (campaigns no. 10 and 11). Two linear relationships between apparent DOC production and square-root discharge had different slopes below and above median discharge (Fig. 7F). The main outlier to this relationship corresponded to a small storm event in May 2019 (campaign no. 25). When discharge was low, we always observed apparent production except during the driest period, while for discharge close to median discharge, transport was often conservative. Like for NO_3 and TP,

we observed no direct effect of temperature. We observed three types of outliers, which corresponded to storm events (like for TP), the driest dates (campaigns no. 10 and 11) or stable high flow in winter (campaigns no. 16 and 17). Applying the A-Q relationship to the 10 years (2009-2018) of daily discharge data, annual apparent DOC production ranged from 16-49%.

3.6. Relationships among water quality parameters

As SRP is not the dominant form of P in streams and rivers, it was not included in the clustering metrics. Nevertheless, we used the same clusters and method to generate the source signal of SRP (Fig. 6S, Supplementary material) and relate it to TP alteration. We hypothesised that SRP has a higher apparent retention rate than TP, which was confirmed by a strong linear relationship between SRP and TP alterations (Fig. 8A) by the river network (slope = 1.77, R^2 = 0.78).

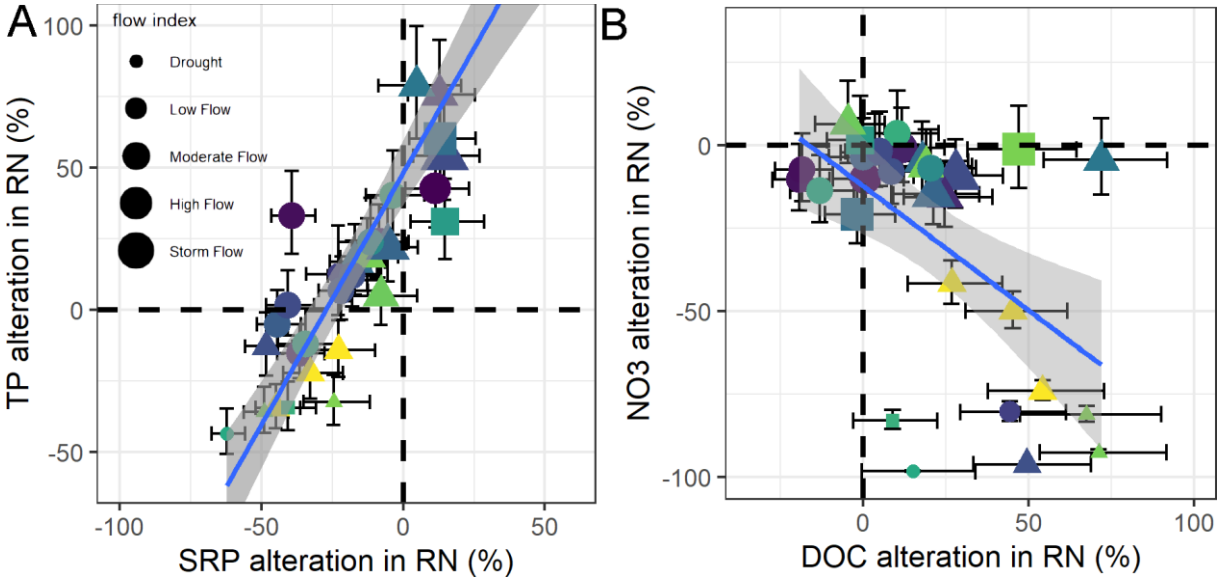


Figure 8. River network (RN) alteration of (A) TP as a function of SRP alteration and (B) NO_3 alteration as a function of DOC alteration. Error bars represent 90% prediction interval from 10,000 simulations. In A, the June 2018 storm value is not shown to keep the scale small but was included in the regression. Blue lines in A and B shows the linear regression between median alterations. The shape of symbols indicates the quickflow proportion at the time of sampling, their colour the mean air temperature of the previous 15 days and their size a flow index. The flow index, calculated according to discharge at the outlet and percentiles of long-term discharge, was classified as “drought” for Q≤Q10, “low flow” for Q10<Q≤Q25, “moderate flow” for Q25<Q≤Q75, “high flow” for Q75<Q≤Q90 and “storm flow” for Q>Q90.

The x-axis intercept of the relationship (i.e. conservative TP transport) corresponded to apparent SRP retention of 27%, while the y-intercept of the relationship (i.e. conservative SRP transport) corresponded to apparent TP production of 48%. This implies that the conservative TP transport and some of the apparent TP production may correspond to retention of SRP in the river network, which suggests transformation of SRP into non-reactive P in the river network. Whereas TP was retained on only 6 of 30 dates, SRP was retained on 18 dates. Although both TP and DOC were altered at low flow (Fig. 7D and 7F), there was no relationship between TP retention and DOC production (results not shown). Similarly, no clear relationship

emerged between NO_3 retention and DOC production (Fig. 8B), except for a strong NO_3 retention episode during summer/autumn 2018, which corresponded to a period of DOC production. This weak relationship was due to outliers in the DOC A-Q relationship and because apparent DOC production occurred during storm events but not apparent NO_3 retention.

4. Discussion

4.1. In-stream processes influence carbon and nutrient dynamics at the mesoscale

The results show that in-stream processes can explain much of the temporal variability in C and nutrient concentrations at the outlet of a mesoscale catchment. The coefficient of variation for NO_3 concentration increased from 0.21 in the integrated source signal to 0.52 at the outlet of the Yvel catchment. It also increased from 0.35 to 0.65 and from 0.32 to 0.41 for TP and DOC concentrations, respectively. In-stream processes influenced DOC variations less than NO_3 and TP variations. For SRP, the coefficient of variation decreased from 0.45 to 0.36, showing that the river network can also buffer concentration dynamics.

This observation contrasts with other studies of headwater and mesoscale catchments, in which variations were attributed exclusively to the mixing of water from different compartments (e.g. Abbott et al., 2018; Zhi et al., 2019). In the present study, it seems unlikely that the alterations observed between the source and outlet signals could have been due to mixing with another source of water. The only other possible source of water would be deep groundwater, which can feed rivers downstream and whose proportion can increase in summer (Tiwari et al., 2014). To support this hypothesis, however, the chemical composition of deep groundwater would need to (1) vary over time, because alterations of NO_3, TP and DOC signals were not synchronous, and (2) be poor in NO_3 and TP but rich in DOC, to be able to account for the differences between modelled source and measured outlet concentrations. Low NO_3 and TP concentrations match the concentrations in local deep groundwater, but not the necessary high DOC concentrations, as groundwater both in the region (Aubert et al., 2013) and elsewhere (Dick et al., 2014) are generally poor in DOC. In addition, the neighbouring research catchment of Kervidy-Naizin (5km²) lying 50 km west of the Yvel catchment, with its similar size, soil-climate and land-use conditions to those of the subcatchments monitored in the present study, has a closed water balance (Fovet et al., 2018).

Two main processes may be responsible for apparent NO_3 retention in the river network at low flow: autotrophic primary production and heterotrophic denitrification at the water/sediment interface. For macrophytes, NO_3 retention is temporary because they decompose in autumn and release dissolved inorganic N (DIN) (Riis et al., 2019). For suspended algae, apparent NO_3 retention actually represents transformation into organic N, which will transit through the river network. It is generally accepted that heterotrophic denitrification removes more NO_3 than

assimilatory uptake (Reisinger et al., 2015), but the data available in the Yvel catchment do not allow to distinguish the relative influence of dissimilatory denitrification and assimilatory uptake to be quantified. Future studies based on analysing N isotopes and/or biological parameters can be performed to clarify the relative influence of the two processes.

In-stream alteration of P dynamics may be controlled by assimilatory uptake, adsorption/desorption (of dissolved P) and sedimentation/remobilisation (of particulate P). At the outlet, particulate P represents up to 70% of TP at high flow (Fig. 6S, Supplementary material). Particulate P is stored temporarily at low flow or during flow recession as sediments on the riverbed. This P stock may be remobilised as particulate P during subsequent high-flow events or released as SRP due to processes such as reductive dissolution of P-bearing iron oxides in anoxic sediments (Kreiling et al., 2019a). TP alteration in the Yvel river network varied greatly over time, with no period of conservative transport (Fig. 7D). P load apportionment models often assume conservative and immediate transport of point-source inputs to the outlet (e.g. (Greene et al., 2011)). However, our results show that river networks may influence P dynamics greatly, due to high P retention during low flow and P remobilisation during high flow. These mechanisms of temporary retention and remobilisation may cause load apportionment models to underestimate P point-source loads, as also highlighted by Jarvie et al. (2012).

DOC alteration in river network modelling studies often show apparent retention (Wollheim et al., 2015; Mineau et al., 2016; Czuba et al., 2018), although some studies show apparent production in forested (Finlay et al., 2011) and agricultural catchments (Fovet et al., 2020). Our results reveal no DOC retention, but instead show conservative DOC transport or DOC production, regardless of temperature or flow. Apparent retention can be assumed to be caused by mineralisation of DOC by photodegradation or heterotrophic respiration. Apparent production can be due to release of soluble C from living or dead vegetation due to autotrophic processing of riverbed sediments C by microorganisms. DOC can also be released by diffusion or remobilisation and desorption of sediments (Fovet et al., 2020). The apparent production calculated for very high flow could be due to desorption, as it is usually synchronous with TP production (Fig. 8B and 8C), while apparent production at very low flow could be due to a combination of several biotic processes.

4.2. Hydrological control of river network alterations

Our results show that discharge was the primary control of apparent retention and remobilisation processes in the river network of the Yvel catchment. Neither temperature nor input concentration correlated with observed river network alteration rates (Figs. 4S and 5S, Supplementary material), unlike results from previous studies of nutrient uptake rate in a variety of ecological settings (Mulholland et al., 2008; Wollheim et al., 2008). Discharge is a proxy of residence time in the hydrographic network: the lower the discharge, the longer the residence time and the higher the alteration rate (apparent retention of NO_3 and TP, apparent

production of DOC). Our observations are thus in line with those of other studies that indicate that residence time in the river network is the main control of in-stream processes (Zarnetske et al., 2011; Abbott et al., 2016; Maranger et al., 2018).

The Yvel catchment has a particularly pronounced low-flow season for the region, due to its schist-dominated geology. Catchments with less pronounced low flow, such as those overlying granite, would arguably have lower river network alteration rates because of shorter residence times in the river network at low flow. Previous studies that compared schist and granite catchments in Brittany have indeed shown greater seasonal variation in “flashy” schist catchments than in “damped” granite catchments, which could be related in part to different in-stream alteration rates (Gascuel-Odoux et al., 2010; Abbott et al., 2018; Dupas et al., 2018). Our empirical results also confirm results of analytical modelling studies that show that in-stream processes have more influence in “flashy” streams than in “damped” streams (Basu et al., 2011).

The strong A-Q relationships observed in this study may help interpret the C-Q relationship observed in mesoscale catchments, namely the relative influence of hillslope and in-stream processes (Meybeck and Moatar, 2012). In-stream processes can both amplify and dampen the C-Q slopes observed in the headwater and point-source signals. In the Yvel catchment, the NO_3 input signal was nearly flat, and most seasonal NO_3 dynamics at the outlet were explained by in-stream retention, especially below median discharge. This change in behaviour at median discharge supports the observation of (Moatar et al., 2017) that C-Q slopes may differ on each side of median discharge. Conversely, for TP, in-stream processes appear to dampen the expected seasonal increase in concentration due to a lack of dilution of point sources. However, remobilisation of riverbed sediments amplified the positive A-Q relationship for the TP already observed in the input signal at high flow. The A-Q pattern for DOC is not as clear as those for NO_3 and TP, and the alterations are generally weaker. Nevertheless, it reveals that the increase in DOC concentrations at low flow is an in-stream process and that the flushing pattern in the headwater catchments at high flow is either transferred conservatively or amplified. Overall, in-stream processes determined the outlet C-Q pattern of NO_3 almost entirely, influenced considerably that of TP and had little influence on that of DOC.

4.3. Impacts on annual mass balances

When applying A-Q relationships to the 2009-2018 discharge data, we estimated annual NO_3 retention to range from 9-14%, annual DOC production to range from 16-49% and annual TP production to range from 42-174%. However, we also observed outliers to the A-Q relationship during storm events, especially for TP and DOC (Figs. 7D and 7F), which could have led to high uncertainties in their annual retention/production rates.

Despite high in-stream retention at low flow, our estimate of annual NO_3 mass retention from 2009-2018 was relatively low (9-14%). This estimate of apparent removal is of the same magnitude as that of Wollheim et al. (2008), who observed total DIN removal of 15-33% in a 400 km² suburban catchment with a much lower N source concentration: 1.5 mg DIN.L^{-1} vs. 4.5-9.5 mg N.L^{-1} in the Yvel catchment (Fig. 6A). Seitzinger et al. (2002) observed total N removal of 37-76% for 16 catchments with a Strahler order of 5-8 and size of 475-70,189 km². For the smaller catchments studied by Seitzinger et al. (2002), total removal was 37% for an estimated TN source load of 644 kg.km^{-2}.y^{-1}, which is smaller than to that our study, with an estimated NO_3 source load of 1710 kg.km^{-2}.y^{-1}. Relative removal was thus about one-third as high in our study, but absolute removal was similar (154-209 vs. 238 kg N.km^{-2}.y^{-1} for NO_3 and TN, respectively). The somewhat lower in-stream N retention rate estimated in the Yvel catchment compared to that in the literature may thus be due to the high N inputs in catchments in Brittany and is in line with the recently developed river network saturation concept (Wollheim et al., 2018).

The A-Q relationship had a moderate influence on DOC loads at the outlet, with total annual apparent production from 2009-2018 of 16-49% (median 25%). This implies that 67-84% (median 80%) of DOC found at the outlet enters the river network in the headwaters. This observation contrasts with those of previous studies in the literature, which usually observe DOC degradation in river networks (Mineau et al., 2016; Czuba et al., 2018). The main reason for this particular behaviour may be that streams that drain agricultural catchments have different organic matter composition than those that drain forested or peatland catchments, as suggested recently by Fovet et al. (2020). It is important to note, however, that this result is uncertain, because the flushing pattern of the A-Q relationship above median Q was statistically weak (R^2 = 0.10, p = 0.20) but had a disproportionally large influence on annual mass balance.

For TP, the A-Q model estimated high annual apparent production that ranged from 42-174% from 2009-2018. According to Westphal et al. (2019), we should have expected instead a balanced long-term mass balance for TP. Like for DOC, this estimate must be considered with caution because most annual TP load can transit in a few storm events each year (Cassidy and Jordan, 2011), and outliers to the fitted A-Q model often corresponded to storm events (Fig. 7D). Because increase in concentration during storm events is spikier in headwaters than at the outlet, our sampling design was more likely to capture storm events at the outlet than in the headwaters, which may have led to overestimation of in-stream TP apparent production. As a consequence, the uncertainty in our mass-balance calculation for each date increases during unstable hydrological conditions. This issue is reflected in our A-Q plots, where dates identified as unstable diverge from the regression line for DOC and TP (Figure 7 D and F). To address this issue, future research would need to include high-resolution monitoring equipment

(Wollheim et al., 2017; Jarvie et al., 2018), Lagrangian sampling (Hensley et al., 2019; Ritz and Fischer, 2019) or time-integrated monitoring techniques (Zabiegala et al., 2010; Knutsson et al., 2013). It is also possible that our assumption of constant delivery from point sources, which we verified on two sampling dates upstream and downstream of each of the seven WWTPs in the catchment, did not capture episodic TP release from some of the WWTPs during storm events. These episodic releases can be confused with TP apparent production in the river-network. In order to overcome this limitation in future research, we suggest performing the WWTP monitoring on the same dates as the subcatchment synoptic sampling. Similar to the above proposed methods of subcatchment monitoring, an interesting but costly development would be to implement high-resolution or time-integrated monitoring techniques. Overall, applying the A-Q relationship to infer annual retention/production is likely to provide reliable results for solutes that are exported mainly during baseflow periods, such as NO_3, but not for DOC and TP, which are exported mainly during storm events (Cassidy and Jordan, 2011; Humbert et al., 2015).

4.4. Consequences for nutrient ratios

In-stream processes influence nutrient concentration dynamics much more (sections 4.1 and 4.2) than they influence annual fluxes (section 4.3). At low flow, while DOC concentration increases at the outlet due to in-stream production processes, TP and SRP concentrations remain stable as sedimentation and adsorption processes dampen the point-source loads, and NO_3 concentration decreases sharply because of the development of removal/retention processes in the river network (section 4.2).

These dynamics have a strong influence on nutrient ratios at the outlet of the mesoscale catchment studied and thus at the inlet of a sensitive receiving water body (section 2.1). During the low-flow period, the C:N ratio at the outlet of the study site, calculated as the molar ratio of (DIC+DOC):NO_3, increased strongly up to 180C:1N (Fig. 7S, Supplementary material). Given the Redfield ratio (106C:16N), such a high ratio suggests N limitation for autotrophic production at the mesoscale outlet when discharge is <100 $L.s^{-1}$. Regarding the N:P ratio, calculated as the molar ratio of TDP:NO_3, we observed P limitation in the source signal for all discharge conditions (N:P ratio >147N:1P; Fig. 8S, Supplementary material). When discharge was <100 $L.s^{-1}$ at the outlet, the N:P ratio was <16N:1N on two dates, 16N:1P-32N:1P on two dates and >32N:1P on three dates. These ratios suggest that N can be a limiting or co-limiting nutrient for autotrophic production when it enters a sensitive freshwater body such as the Lac au Duc. This P limitation due to apparent N retention was also observed in other river networks (e.g. Kreiling et al. (2019b). When N is the limiting nutrient, certain cyanobacteria can fix atmospheric N and then be favoured by the subsequent conditions. N limitation in the water column and the ability of cyanobacteria to fix atmospheric N suggests they can gain a competitive advantage over other algae and that their biomass can be sensitive to P loads.

Hence, in-stream processes in rivers that feed lakes can contribute to cyanobacterial blooms in lakes by creating N-limiting conditions during ecologically sensitive periods, a process rarely acknowledged by water quality managers.

5. Conclusion

An original combination of synoptic sampling campaigns, spatial stochastic modelling and mass-balance calculations allowed us to show that in-stream processes, even at the mesoscale, alter C-N-P concentrations strongly, but differently, depending on discharge, and thus the C and nutrient ratios at the outlet of the river network. At this scale, however, annual loads are influenced much less than infra-annual concentration dynamics, because biogeochemical transformations increase during low flow, while loads increase during high flow.

The results were observed for a flashy and highly eutrophic mesoscale catchment: river network alterations are probably weaker in catchments with a more buffered hydrology. Such flashy catchments can retain large amounts of nutrients during the low-flow period. The increase in the frequency and intensity of droughts in temperate regions predicted by climate projections would enhance in-stream dynamics at the mesoscale. The A-Q relationships observed in the present study are simple proxies to assess river network alterations of concentration dynamics in mesoscale catchments and could be extrapolated to a non-stationary climate.

6. Supplementary Material

6.1. Additional information on study site

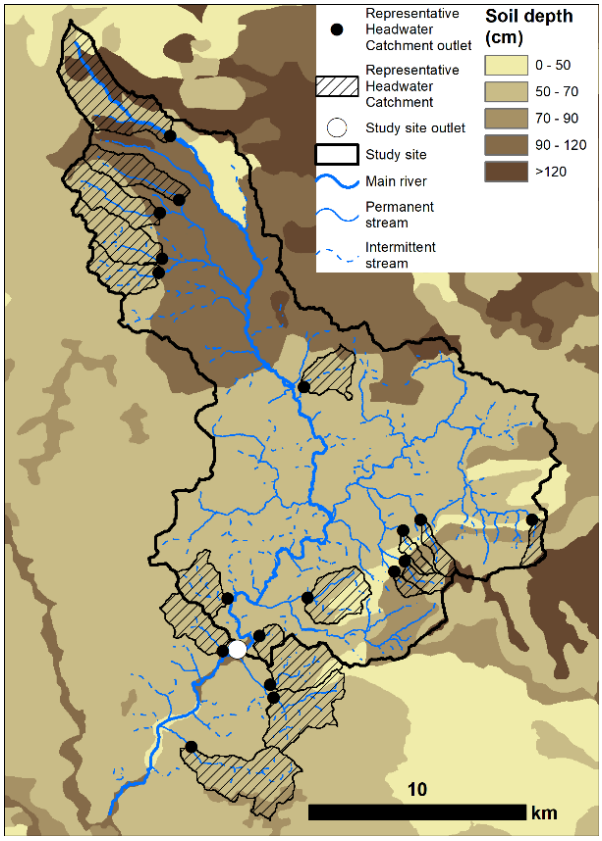


Figure S1. Estimated soil depth in the study site (source: Sols de Bretagne)

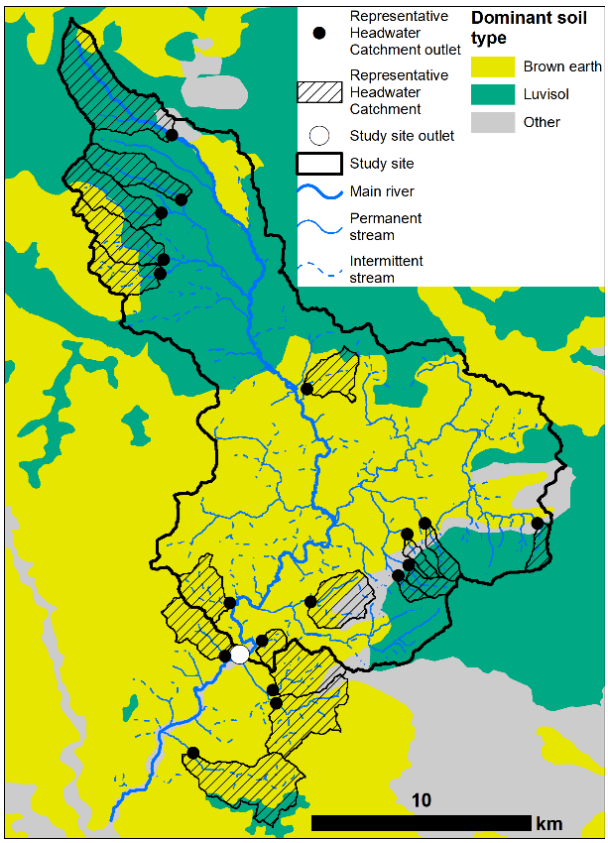


Figure S2. Dominant soil type in the study site (source: Sols de Bretagne)

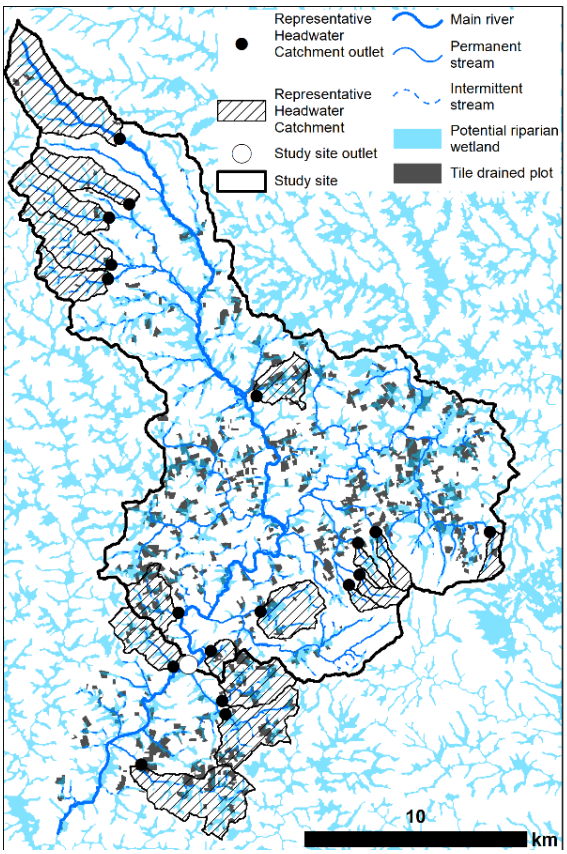


Figure S3. Potential riparian wetlands delimited by climato-topographic index (Montreuil & Mérot 2006) and tile drained plot (source: SMBGO, the River basin committee) in the study site

Table S1. Landscape composition attributes of monitored subcatchments and outlet of the mesoscale catchment

Name	Area	Summer crops	Winter crops	Forest	Grassland	Urban	Water	Agricultural	Wetlands	Tiled drained	Hedgerows density	Mean slope	Brown soils	Luvisols	Mean soil depth
	ha	%	%	%	%	%	%	%	%	%	m.ha-1	%	%	%	cm
P01	1259	28,3	19,8	18,6	30,7	2,6	0,1	68,4	13,4	1,9	103,6	5,0	27,2	51,0	85
P02	543	37,6	21,6	13,2	22,2	5,5	0,2	68,1	14,1	1,0	89,7	4,2	28,4	54,2	101
P03	615	35,9	21,5	20,9	19,1	2,3	0,5	72,7	16,1	3,0	82,0	5,1	42,6	42,8	73
P04	591	30,9	32,4	19,0	12,4	4,5	1,0	69,1	16,4	1,2	81,7	6,2	51,6	37,4	70
P05	428	38,8	26,1	4,9	20,9	8,9	1,0	74,7	18,0	1,8	73,2	4,4	55,5	34,4	69
P07	374	14,7	66,6	3,6	13,0	1,8	0,7	84,6	29,5	25,1	51,8	2,7	41,8	21,7	67
P12	165	5,4	5,3	82,8	6,3	0,2	0,1	14,2	21,0	4,5	18,8	6,6	22,8	40,3	69
P13	115	3,0	11,3	55,0	26,3	4,5	0,4	25,0	23,2	0,0	93,9	6,2	28,8	23,7	61
P14	160	0,0	0,8	95,8	3,4	0,0	0,1	2,2	12,0	0,0	7,7	6,7	19,0	44,9	73
P15	76	0,1	5,1	83,8	9,8	1,2	0,0	4,9	15,4	0,0	27,1	6,2	22,0	35,0	80
P17	542	18,4	27,0	36,9	14,1	3,7	0,1	50,0	22,7	8,3	58,5	5,7	39,3	8,7	52
P19	583	27,9	36,0	15,7	17,4	3,0	0,1	75,6	24,4	21,1	47,9	4,9	39,3	8,7	56
P20	737	16,4	31,1	21,2	27,5	3,7	0,2	64,6	20,4	16,8	75,9	4,8	42,8	16,6	60
P22	1009	19,3	31,2	6,6	31,9	10,9	0,4	67,2	22,1	15,1	72,9	3,8	43,5	21,4	64
P23	458	22,9	36,2	11,5	24,6	4,6	0,4	65,1	20,4	6,8	51,2	4,7	37,4	4,9	55
P24	151	27,8	32,9	12,6	22,3	4,5	0,3	68,1	15,8	12,2	67,9	5,4	38,3	6,6	56
P25	409	34,9	32,3	7,5	21,5	3,9	0,1	79,6	17,9	27,4	61,0	5,0	39,3	9,0	57
P29	146	36,1	12,2	14,6	32,7	4,5	0,2	63,9	13,6	7,2	72,2	4,6	19,1	44,9	70
Outlet	30020	26,7	28,7	19,6	20,1	4,7	0,5	66,6	22,0	9,4	71,2	4,4	33,9	30,3	74

6.2. Additional information on wastewater treatment plants

Additional data concerning population equivalent and WWTP technology were obtained from the local River Basin Committee for the 7 WWTPs releasing their effluents in the Yvel catchment (Table 2S). To compute estimated proportion of TP removal, we used a daily TP production per capita approximation of 1.6g.TP.d^{-1}.hab^{-1} and considered that the WWTPs were operating at 75% capacity according to the methodology proposed in Westhphal et al. (2019). In Table 2S, “TP contribution” is the proportion of total WWTP TP load for which each WWTP is responsible.

Small WWTPs can disproportionately contribute to TP and SRP point source load in a mesoscale agricultural catchment. Indeed WWTP n°3, 4 and 5 represent together only 2400 population equivalent (21 % of total population linked to WWTP, 10% of population in the catchment) but are responsible for 66% of TP point source load due to their low capacity of TP removal. WWTP n°5 has slightly negative removal efficiency, being an example of an “old” settling pond system that has reached its lifetime and has turned into a net source of TP and SRP. On the other hand, WWTP n°1 and 2 represent 74% of population equivalent capacity but only 20% of TP point source load. Overall, the TP removal capacity of the catchment’s WWTPs averages 85% and can be considered high.

Table S2. Estimated mean individual load in kg.d^{-1} for the seven WWTPs, population equivalent capacity, technology of wastewater treatment, estimate of TP removal (in % of the estimated input TP load), and TP contribution (in % of the catchment WWTPs TP load).

WWTP	TP	SRP	Pop equivalent	Technology	TP removal	TP contribution
1	0,25	0,12	4700	activated sludge	96%	12%
2	0,16	0,08	3500	activated sludge & aeration	96%	8%
3	0,38	0,25	1000	settling ponds	68%	19%
4	0,52	0,50	900	trickling filter	52%	26%
5	0,62	0,45	500	settling ponds	-4%	31%
6*	0,03	0,03	260	settling ponds	91%	1%
7*	0,03	0,01	150	settling ponds	84%	1%
total	1,99	1,43	11010		85%	100%

6.3. Additional information on river network alteration

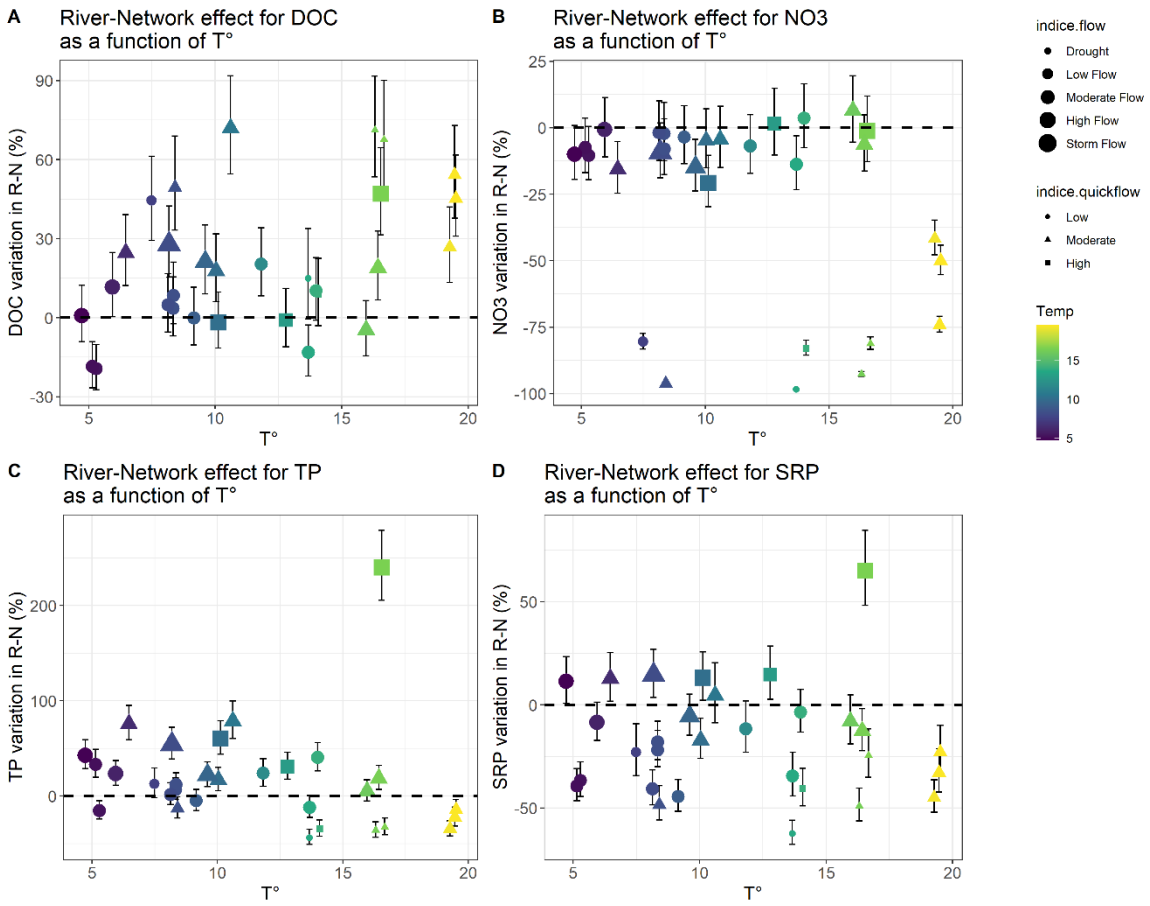


Figure S4. River network alteration of DOC (A), NO3 (B), TP(C) and SRP(D) as a function of mean air temperature of the previous 15 days. Error bars represent 90% prediction interval from 10,000 simulations. The shape of symbols indicates the quickflow proportion at the time of sampling and their colour the mean air temperature of the previous 15 days. The flow index, calculated according to discharge at the outlet and percentiles of long-term discharge, was classified as “drought” for Q≤Q10, “low flow” for Q10<Q≤Q25, “moderate flow” for Q25<Q≤Q75, “high flow” for Q75<Q≤Q90 and “storm flow” for Q>Q90.

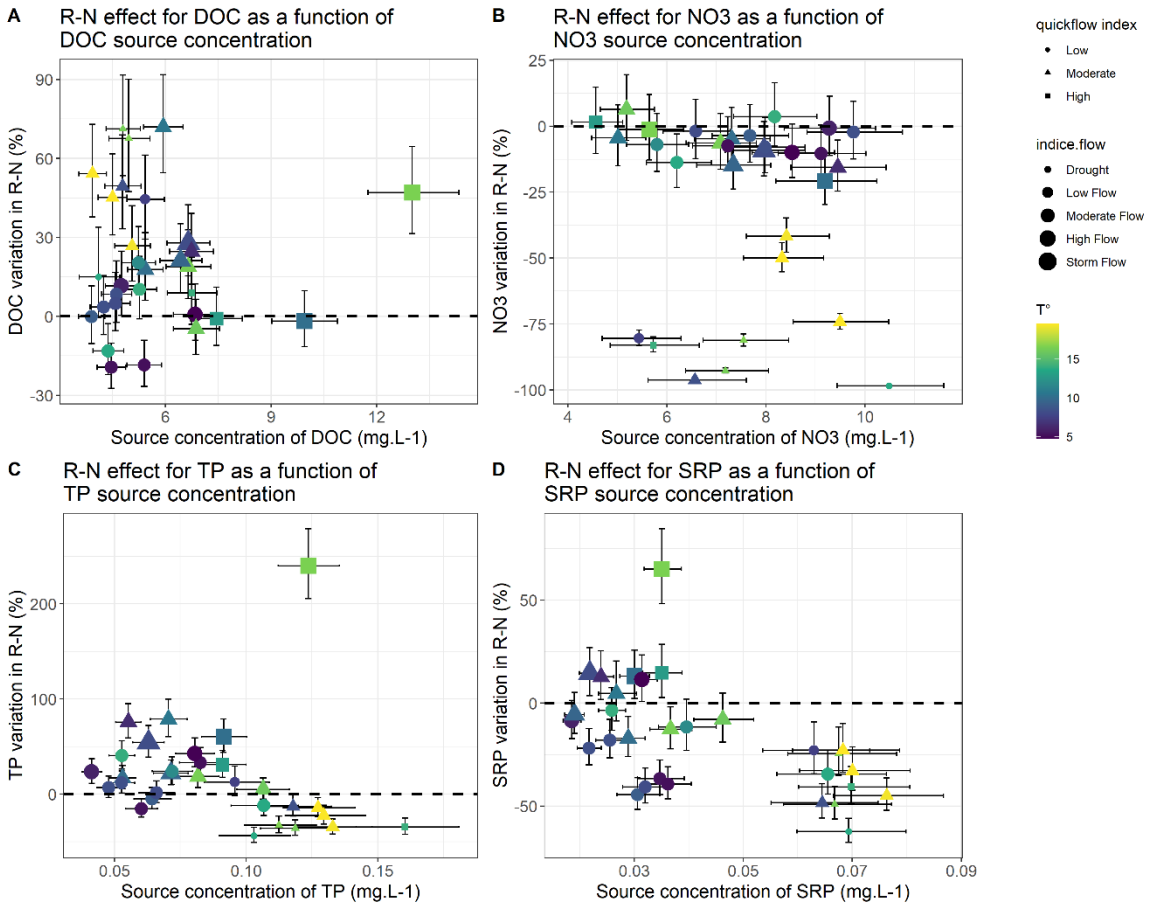


Figure S5. River network alteration of DOC (A), NO_3 (B), TP(C) and SRP(D) as a function of modelled source concentration. Error bars represent 90% prediction interval from 10,000 simulations. The shape of symbols indicates the quickflow proportion at the time of sampling and their colour the mean air temperature of the previous 15 days. The flow index, calculated according to discharge at the outlet and percentiles of long-term discharge, was classified as “drought” for Q≤Q10, “low flow” for Q10<Q≤Q25, “moderate flow” for Q25<Q≤Q75, “high flow” for Q75<Q≤Q90 and “storm flow” for Q>Q90.

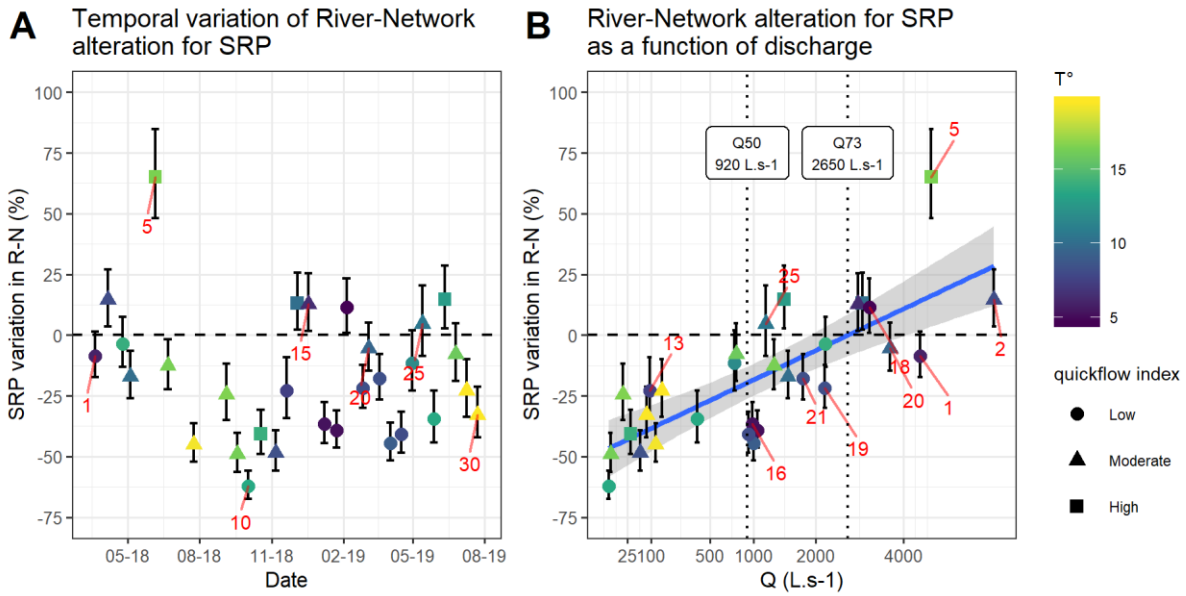


Figure S6. River network (RN) alteration of SRP as a function of (A) sampling date and (B) square-root-transformed mean daily discharge (Q). Error bars represent 90% prediction interval from 10,000 simulations. Blue lines are linear regressions of the median alteration for Q less than or greater than median Q (Q50). The shape of symbols indicates the quickflow proportion at the time of sampling and their colour the mean air temperature of the previous 15 days.

6.4. Nutrient ratios for source signal (modelled) and outlet (measured)

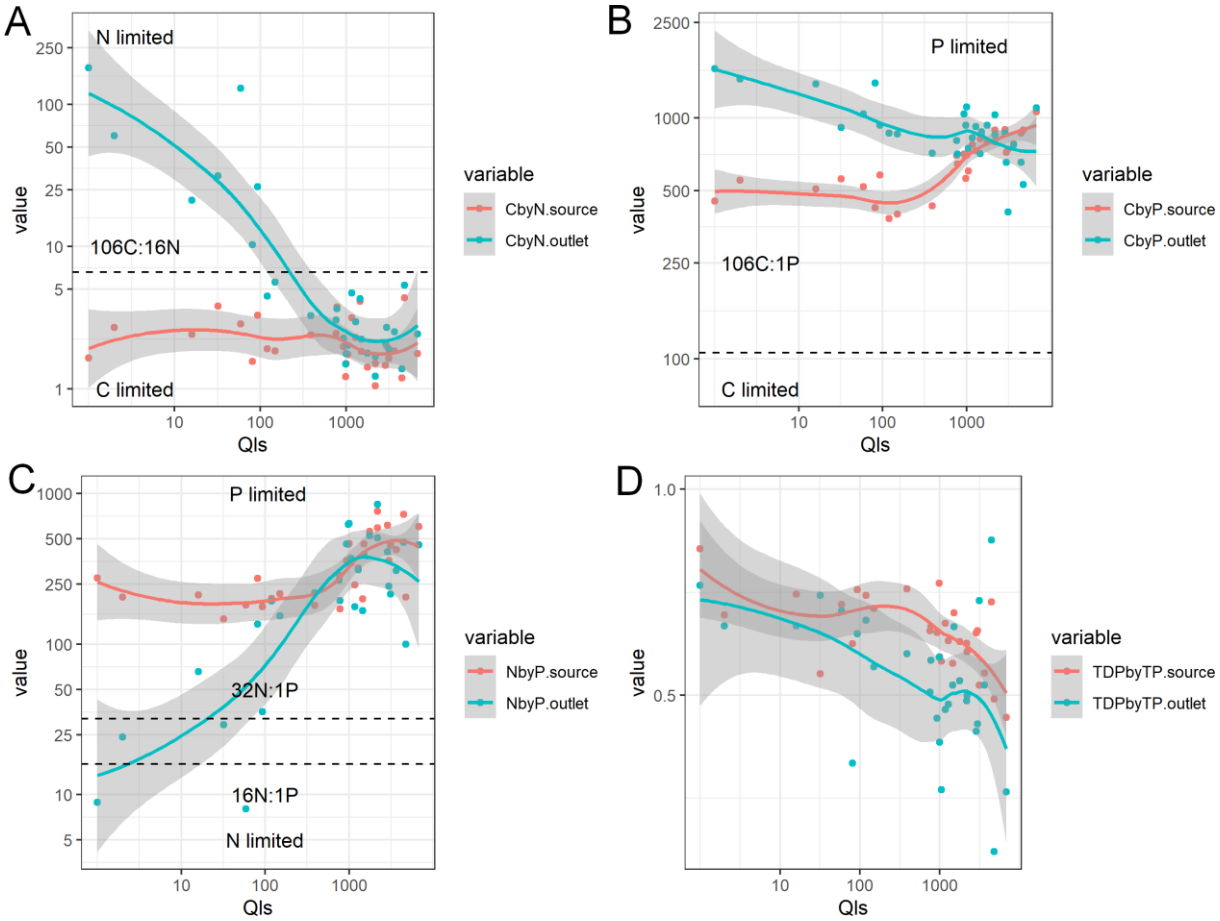


Figure S7. Median molar ratios for dissolved nutrients and carbon for source signal and outlet signal as a function of discharge: A) (DIC+DOC):NO3, B) (DIC+DOC):TDP, C) NO3:TDP and D) TDP:TP.

We observe strong relationships between discharge and nutrients ratios at the outlet of the mesoscale catchment. This relationship is weaker in the modelled source signal. Primary production in the “source-signal” is always P limited while at the outlet of the mesoscale catchment N can limit it. The TDP:TP ratio is generally higher in the source signal than at the outlet of the catchment. At the outlet of the catchment, when discharge is high, the TDP:TP ratio is very variable ranging 0.2 - 0.9.

References

Abbott BW, Baranov V, Mendoza-Lera C, Nikolakopoulou M, Harjung A, Kolbe T, et al. Using multi-tracer inference to move beyond single-catchment ecohydrology. Earth-Science Reviews 2016; 160: 19-42. doi: 10.1016/j.earscirev.2016.06.014

Abbott BW, Bishop K, Zarnetske JP, Minaudo C, Chapin FS, Krause S, et al. Human domination of the global water cycle absent from depictions and perceptions. Nature Geoscience 2019; 12: 533-540. doi: 10.1038/s41561-019-0374-y

Abbott BW, Moatar F, Gauthier O, Fovet O, Antoine V, Ragueneau O. Trends and seasonality of river nutrients in agricultural catchments: 18years of weekly citizen science in France. Science of the Total Environment 2018; 624: 845-858. doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.12.176

Aguilera R, Marcé R, Sabater S. Modeling nutrient retention at the watershed scale: Does small stream research apply to the whole river network? Journal of Geophysical Research: Biogeosciences 2013; 118: 728-740. doi: 10.1002/jgrg.20062

Aubert AH, Gascuel-Odoux C, Gruau G, Akkal N, Faucheux M, Fauvel Y, et al. 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 2013; 17: 1379-1391. doi: 10.5194/hess-17-1379-2013

Basu NB, Rao PSC, Thompson SE, Loukinova NV, Donner SD, Ye S, et al. Spatiotemporal averaging of in-stream solute removal dynamics. Water Resources Research 2011; 47: 13. doi: 10.1029/2010wr010196

Bol R, Gruau G, Mellander P-E, Dupas R, Bechmann M, Skarbøvik E, et al. Challenges of Reducing Phosphorus Based Water Eutrophication in the Agricultural Landscapes of Northwest Europe. Frontiers in Marine Science 2018; 5. doi: 10.3389/fmars.2018.00276

Botter M, Burlando P, Fatichi S. Anthropogenic and catchment characteristic signatures in the water quality of Swiss rivers: a quantitative assessment. Hydrology and Earth System Sciences 2019; 23: 1885-1904. doi: 10.5194/hess-23-1885-2019

Breiman L. Random Forests. Machine Learning 2001; 45: 5-32. doi: 10.1023/a:1010933404324

Burns DA, Pellerin BA, Miller MP, Capel PD, Tesoriero AJ, Duncan JM. Monitoring the riverine pulse: Applying high-frequency nitrate data to advance integrative understanding of biogeochemical and hydrological processes. Wiley Interdisciplinary Reviews: Water 2019: e1348. doi: 10.1002/wat2.1348

Cassidy R, Jordan P. Limitations of instantaneous water quality sampling in surface-water catchments: Comparison with near-continuous phosphorus time-series data. Journal of Hydrology 2011; 405: 182-193. doi: 10.1016/j.jhydrol.2011.05.020

Czuba JA, Hansen AT, Foufoula-Georgiou E, Finlay JC. Contextualizing Wetlands Within a River Network to Assess Nitrate Removal and Inform Watershed Management. Water Resources Research 2018; 54: 1312-1337. doi: 10.1002/2017WR021859

Dick JJ, Tetzlaff D, Birkel C, Soulsby C. Modelling landscape controls on dissolved organic carbon sources and fluxes to streams. Biogeochemistry 2014; 122: 361-374. doi: 10.1007/s10533-014-0046-3

Dupas R, Delmas M, Dorioz J-M, Garnier J, Moatar F, Gascuel-Odoux C. Assessing the impact of agricultural pressures on N and P loads and eutrophication risk. Ecological Indicators 2015; 48: 396-407. doi: 10.1016/j.ecolind.2014.08.007

Dupas R, Jomaa S, Musolff A, Borchardt D, Rode M. Disentangling the influence of hydroclimatic patterns and agricultural management on river nitrate dynamics from sub-hourly to decadal time scales. Sci Total Environ 2016; 571: 791-800. doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.07.053

Dupas R, Minaudo C, Gruau G, Ruiz L, Gascuel-Odoux C. Multidecadal Trajectory of Riverine Nitrogen and Phosphorus Dynamics in Rural Catchments. Water Resources Research 2018. doi: 10.1029/2018wr022905

Ensign SH, Doyle MW. Nutrient spiraling in streams and river networks. Journal of Geophysical Research: Biogeosciences 2006; 111. doi: 10.1029/2005jg000114

Finlay JC, Hood JM, Limm MP, Power ME, Schade JD, Welter JR. Light-mediated thresholds in stream-water nutrient composition in a river network. Ecology 2011; 92: 140-150. doi: 10.1890/09-2243.1

Fovet O, Cooper DM, Jones DL, Jones TG, Evans CD. Dynamics of dissolved organic matter in headwaters: comparison of headwater streams with contrasting DOM and nutrient composition. Aquatic Sciences 2020; 82. doi: 10.1007/s00027-020-0704-6

Fovet O, Ruiz L, Gruau G, Akkal N, Aquilina L, Busnot S, et al. AgrHyS: An Observatory of Response Times in Agro-Hydro Systems. Vadose Zone Journal 2018; 17: 0. doi: 10.2136/vzj2018.04.0066

Fuka D, Walter M, Archibald J, Steenhuis T, Easton Z. EcoHydRology: A Community Modeling Foundation for Eco-Hydrology, 2018.

Galloway JN, Aber JD, Erisman JW, Seitzinger SP, Howarth RW, Cowling EB, et al. The Nitrogen Cascade. BioScience 2003; 53: 341. doi: 10.1641/0006-3568(2003)053[0341:tnc]2.0.co;2

Garnier J, Ramarson A, Billen G, Thery S, Thiery D, Thieu V, et al. Nutrient inputs and hydrology together determine biogeochemical status of the Loire River (France): Current situation and possible future scenarios. Science of the Total Environment 2018; 637: 609-624. doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.05.045

Gascuel-Odoux C, Aurousseau P, Durand P, Ruiz L, Molenat J. The role of climate on inter-annual variation in stream nitrate fluxes and concentrations. Science of the Total Environment 2010; 408: 5657-66. doi: 10.1016/j.scitotenv.2009.05.003

Gascuel-Odoux C, Fovet O, Gruau G, Ruiz L, Merot P. Evolution of scientific questions over 50 years in the Kervidy-Naizin catchment: from catchment hydrology to integrated studies of biogeochemical cycles and agroecosystems in a rural landscape. Cuadernos de Investigación Geográfica 2018; 44: 535. doi: 10.18172/cig.3383

Greene S, Taylor D, McElarney YR, Foy RH, Jordan P. An evaluation of catchment-scale phosphorus mitigation using load apportionment modelling. Sci Total Environ 2011; 409: 2211-21. doi: 10.1016/j.scitotenv.2011.02.016

Hensley RT, Kirk L, Spangler M, Gooseff MN, Cohen MJ. Flow Extremes as Spatiotemporal Control Points on River Solute Fluxes and Metabolism. Journal of Geophysical Research: Biogeosciences 2019; 124: 537-555. doi: 10.1029/2018jg004738

Humbert G, Jaffrezic A, Fovet O, Gruau G, Durand P. Dry-season length and runoff control annual variability in stream DOC dynamics in a small, shallow groundwater-dominated agricultural watershed. Water Resources Research 2015; 51: 7860-7877. doi: 10.1002/2015wr017336

IGN. RGE ALTI, Version 2.0, https://geoservices.ign.fr/ressources_documentaires/Espace_documentaire/MODELES_3D/RGE_ALTI/DC_RGEALTI_2-0.pdf, 2018, pp. 38.

Inglada J, Vincent A, Arias M, Tardy B, Morin D, Rodes I. Operational High Resolution Land Cover Map Production at the Country Scale Using Satellite Image Time Series. Remote Sensing 2017; 9: 95. doi: 10.3390/rs9010095

INSEE. Données carroyées FILOSOFI, https://www.insee.fr/fr/statistiques/2520034, 2015.

Jarvie HP, Sharpley AN, Kresse T, Hays PD, Williams RJ, King SM, et al. Coupling High-Frequency Stream Metabolism and Nutrient Monitoring to Explore Biogeochemical Controls on Downstream Nitrate Delivery. Environmental Science & Technology 2018; 52: 13708-13717. doi: 10.1021/acs.est.8b03074

Jarvie HP, Sharpley AN, Scott JT, Haggard BE, Bowes MJ, Massey LB. Within-river phosphorus retention: accounting for a missing piece in the watershed phosphorus puzzle. Environmental Science & Technology 2012; 46: 13284-92. doi: 10.1021/es303562y

Knutsson J, Rauch S, Morrison GM. Performance of a passive sampler for the determination of time averaged concentrations of nitrate and phosphate in water. Environmental Science: Processes & Impacts 2013; 15: 955-62. doi: 10.1039/c3em00038a

Kreiling RM, Thoms MC, Bartsch LA, Richardson WB, Christensen VG. Complex Response of Sediment Phosphorus to Land Use and Management Within a River Network. Journal of Geophysical Research: Biogeosciences 2019a; 124: 1764-1780. doi: 10.1029/2019jg005171

Kreiling RM, Richardson WB, Bartsch LA, Thoms MC, Christensen VG. Denitrification in the river network of a mixed land use watershed: unpacking the complexities. Biogeochemistry 2019b; 143: 327-346. doi: 10.1007/s10533-019-00565-6
Le Moal M, Gascuel-Odoux C, Menesguen A, Souchon Y, Etrillard C, Levain A, et al. Eutrophication: A new wine in an old bottle? Science of the Total Environment 2018; 651: 1-11. doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.09.139
Lê S, Josse J, Husson F. FactoMineR: An R Package for Multivariate Analysis. Journal of Statistical Software 2008; 25. doi: 10.18637/jss.v025.i01
Liaw A, Wiener M. Classification and Regression by randomForest. R News 2002; 2: 18-22
Maranger R, Jones SE, Cotner JB. Stoichiometry of carbon, nitrogen, and phosphorus through the freshwater pipe. Limnology and Oceanography Letters 2018; 3: 89-101. doi: 10.1002/lol2.10080
Meybeck M, Moatar F. Daily variability of river concentrations and fluxes: indicators based on the segmentation of the rating curve. Hydrological Processes 2012; 26: 1188-1207. doi: 10.1002/hyp.8211
Minaudo C, Dupas R, Gascuel-Odoux C, Roubeix V, Danis PA, Moatar F. Seasonal and event-based concentration-discharge relationships to identify catchment controls on nutrient export regimes. Advances in Water Resources 2019; 131: 11. doi: 10.1016/j.advwatres.2019.103379
Mineau MM, Wollheim WM, Buffam I, Findlay SEG, Hall RO, Hotchkiss ER, et al. Dissolved organic carbon uptake in streams: A review and assessment of reach-scale measurements. Journal of Geophysical Research-Biogeosciences 2016; 121: 2019-2029. doi: 10.1002/2015jg003204
Mineau MM, Wollheim WM, Stewart RJ. An index to characterize the spatial distribution of land use within watersheds and implications for river network nutrient removal and export. Geophysical Research Letters 2015; 42: 6688-6695. doi: 10.1002/2015gl064965
Moatar F, Abbott BW, Minaudo C, Curie F, Pinay G. Elemental properties, hydrology, and biology interact to shape concentration-discharge curves for carbon, nutrients, sediment, and major ions. Water Resources Research 2017; 53: 1270-1287. doi: 10.1002/2016wr019635
Molénat J, Durand P, Gascuel-Odoux C, Davy P, Gruau G. Mechanisms of Nitrate Transfer from Soil to Stream in an Agricultural Watershed of French Brittany. Water, Air, and Soil Pollution 2002; 133: 161-183. doi: 10.1023/A:1012903626192
Montreuil O, Merot P. Nitrogen removal in valley bottom wetlands: assessment in headwater catchments distributed throughout a large basin. J Environ Qual 2006; 35: 2113-22. doi:10.2134/jeq2006.0091
Mulholland PJ, Helton AM, Poole GC, Hall RO, Hamilton SK, Peterson BJ, et al. Stream denitrification across biomes and its response to anthropogenic nitrate loading. Nature 2008; 452: 202-5. doi: 10.1038/nature06686
Murphy J, Riley JP. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. Analytica chimica acta 1962; 27: 31-36
Musolff A, Fleckenstein JH, Rao PSC, Jawitz JW. Emergent archetype patterns of coupled hydrologic and biogeochemical responses in catchments. Geophysical Research Letters 2017; 44: 4143-4151. doi: 10.1002/2017gl072630
Musolff A, Schmidt C, Rode M, Lischeid G, Weise SM, Fleckenstein JH. Groundwater head controls nitrate export from an agricultural lowland catchment. Advances in Water Resources 2016; 96: 95-107. doi: 10.1016/j.advwatres.2016.07.003
Nathan RJ, McMahon TA. Evaluation of Automated Techniques for Base Flow and Recession Analyses. Water Resources Research 1990; 26: 1465-1473
ODEM. Apports de phosphore et proliférations de cyanobactéries dans le Lac au Duc (Morbihan), 2012, pp. 191.
R Core Team. R: A Language and Environment for Statistical Computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria, 2019.
Reisinger AJ, Tank JL, Rosi-Marshall EJ, Hall RO, Baker MA. The varying role of water column nutrient uptake along river continua in contrasting landscapes. Biogeochemistry 2015; 125: 115-131. doi: 10.1007/s10533-015-0118-z

Richards S, Withers PJA, Paterson E, McRoberts CW, Stutter M. Potential tracers for tracking septic tank effluent discharges in watercourses. Environmental Pollution 2017; 228: 245-255. doi: 10.1016/j.envpol.2017.05.044

Riis T, Tank JL, Reisinger AJ, Aubenau A, Roche KR, Levi PS, et al. Riverine macrophytes control seasonal nutrient uptake via both physical and biological pathways. Freshwater Biology 2019. doi: 10.1111/fwb.13412

Ritz S, Fischer H. A Mass Balance of Nitrogen in a Large Lowland River (Elbe, Germany). Water 2019; 11: 2383. doi: 10.3390/w11112383

Seitzinger SP, Styles RV, Boyer EW, Alexander RB, Billen G, Howarth RW, et al. Nitrogen retention in rivers: model development and application to watersheds in the northeastern U.S.A. Biogeochemistry 2002; 57: 199-237. doi: 10.1023/a:1015745629794

Sols de Bretagne. Programme Sols de Bretagne, 2005-2010, http://www.sols-de-bretagne.fr/a-telecharger/RAPPORTS-DE-SYNTHESE-DE-SOLS-DE-BRETAGNE/, 2015.

Steffen W, Richardson K, Rockstrom J, Cornell SE, Fetzer I, Bennett EM, et al. Sustainability. Planetary boundaries: guiding human development on a changing planet. Science 2015; 347: 1259855. doi: 10.1126/science.1259855

Tank JL, Rosi-Marshall EJ, Baker MA, Hall RO. Are rivers just big streams? A pulse method to quantify nitrogen demand in a large river. Ecology 2008; 89: 2935-2945. doi: 10.1890/07-1315.1

Tiwari T, Laudon H, Beven K, Ågren AM. Downstream changes in DOC: Inferring contributions in the face of model uncertainties. Water Resources Research 2014; 50: 514-525. doi: 10.1002/2013wr014275

Van Drecht G, Bouwman AF, Knoop JM, Beusen AHW, Meinardi CR. Global modeling of the fate of nitrogen from point and nonpoint sources in soils, groundwater, and surface water. Global Biogeochemical Cycles 2003; 17: 20. doi: 10.1029/2003gb002060

Water Framework Directive. 60/EC Directive of the European Parliament and the Council of October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy. Official Journal of the European Communities from 2000; 22: 327

Westphal K, Graeber D, Musolff A, Fang Y, Jawitz JW, Borchardt D. Multi-decadal trajectories of phosphorus loading, export, and instream retention along a catchment gradient. Science of the Total Environment 2019; 667: 769-779. doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.02.428

Williams M, Kumar A, Ort C, Lawrence MG, Hambly A, Khan SJ, et al. The use of multiple tracers for tracking wastewater discharges in freshwater systems. Environmental Monitoring and Assessment 2013; 185: 9321-32. doi: 10.1007/s10661-013-3254-8

Wollheim WM, Bernal S, Burns DA, Czuba JA, Driscoll CT, Hansen AT, et al. River network saturation concept: factors influencing the balance of biogeochemical supply and demand of river networks. Biogeochemistry 2018; 141: 503-521. doi: 10.1007/s10533-018-0488-0

Wollheim WM, Mulukutla GK, Cook C, Carey RO. Aquatic Nitrate Retention at River Network Scales Across Flow Conditions Determined Using Nested In Situ Sensors. Water Resources Research 2017; 53: 9740-9756. doi: 10.1002/2017wr020644

Wollheim WM, Peterson BJ, Thomas SM, Hopkinson CH, Vorosmarty CJ. Dynamics of N removal over annual time periods in a suburban river network. Journal of Geophysical Research-Biogeosciences 2008; 113: 17. doi: 10.1029/2007jg000660

Wollheim WM, Stewart RJ, Aiken GR, Butler KD, Morse NB, Salisbury J. Removal of terrestrial DOC in aquatic ecosystems of a temperate river network. Geophysical Research Letters 2015; 42: 6671-6679. doi: 10.1002/2015gl064647

Ye S, Reisinger AJ, Tank JL, Baker MA, Hall RO, Rosi EJ, et al. Scaling Dissolved Nutrient Removal in River Networks: A Comparative Modeling Investigation. Water Resources Research 2017; 53: 9623-9641. doi: 10.1002/2015gl064647

Zabiegala B, Kot-Wasik A, Urbanowicz M, Namiesnik J. Passive sampling as a tool for obtaining reliable analytical information in environmental quality monitoring. Analytical and Bioanalytical Chemistry 2010; 396: 273-96. doi: 10.1007/s00216-009-3244-4

Zarnetske JP, Haggerty R, Wondzell SM, Baker MA. Dynamics of nitrate production and removal as a function of residence time in the hyporheic zone. Journal of Geophysical Research 2011; 116. doi: 10.1029/2010jg001356

Zhi W, Li L, Dong W, Brown W, Kaye J, Steefel C, et al. Distinct Source Water Chemistry Shapes Contrasting Concentration-Discharge Patterns. Water Resources Research 2019. doi: 10.1029/2018wr024257

Chapitre 6 : Discussion, Conclusion et Perspectives

1. Complexité du signal hydrochimique C-N-P à l'exutoire d'un bassin versant de méso-échelle

Le signal hydrochimique C-N-P à l'exutoire d'un bassin versant agricole de méso échelle est le résultat d'une grande variabilité spatio-temporelle des flux diffus et ponctuels, et de leurs modulations par le réseau hydrographique (Chapitre 5). Quand la connectivité hydrologique est complète, c'est-à-dire quand les ruisseaux s'écoulent dans toutes les têtes de bassin versant, les sources principales du N et du P sont les surfaces agricoles (Chapitre 4). Ces dernières sont donc responsables de la majorité des flux annuels de N et de P à l'exutoire du bassin versant.

Pendant l'étiage, les flux issus des stations d'épurations comme les modulations dans le réseau hydrographique jouent un rôle prépondérant, pour le P et pour le N respectivement (Chapitre 5, 3.3 et 6.2). Nous observons aussi qu'il n'y a pas de lien entre les concentrations de C-N-P dans les têtes de bassin versant (dans lesquelles il n'y a pas de sources ponctuelles identifiées) et la composition/distribution du paysage pendant la période d'étiage (Chapitre 4-I, Figure 4). Ceci suggère l'existence d'autres sources/puits de C-N-P pendant cette période, dont les sources ponctuelles de bâtiments d'élevage et d'habitations. Malgré de courtes distances (de l'ordre du km) parcourues entre la sortie du versant et nos points d'échantillonnage, le sédiment du cours d'eau/la zone hyporhéique peut aussi jouer le rôle de source ou puits pour le C-N-P. Un autre indice du glissement progressif des sources diffuses agricoles vers d'autres sources/puits de C-N-P à l'étiage se trouve dans les plus faibles stabilités spatiales des exports pendant les périodes de basses eaux (Chapitre 3, Figure 3).

L'étude des relations débit-concentration (C-Q) est une méthode couramment utilisée pour mieux comprendre l'origine et les voies de transfert du C-N-P et d'autres paramètres de qualité dans les cours d'eau (Godsey et al., 2009; Bieroza et al., 2018). Une augmentation concomitante du débit et des concentrations ($logC = b*logQ$, $b>0.1$, motif d'accrétion) indique un paramètre de qualité d'eau dont la concentration est limitée par la capacité de transport du cours d'eau. Inversement, une pente négative ($logC = b*logQ$, $b<-0.1$) indique une dilution, c'est-à-dire que le flux du paramètre dépend d'une source qui n'augmente pas à hautes eaux ; la concentration est limitée par la source. C'est un motif observé typiquement pour le P juste à l'aval d'une station d'épuration. Les concentrations des différentes fractions du P et les débits ont été mesurées quotidiennement à l'exutoire du bassin versant de méso échelle, peu avant l'entrée dans le lac (point YV2) pendant environ un an (Figure 1). La relation annuelle globale entre le débit et les concentrations des différentes fractions de P semble faible sauf pour le PP (Figure 1), qui présente un motif d'accrétion.

La relation C-Q annuelle segmentée (Moatar et al., 2017) de part et d'autre du débit médian (Q50) pour le TDP et le SRP indique qu'il y a accrétion à basses eaux ($Q < Q_{50=920\ L.s^{-1}}$) et dilution à hautes eaux (Figure 1). Pourtant la même relation examinée mensuellement pour les mois de hautes eaux ($Q > 920\ L.s^{-1}$) montre clairement un motif opposé. En effet une augmentation de débit se traduit par une augmentation des concentrations à l'exutoire à l'exception des mois de décembre (TDP et SRP) et Mai-Juin 2019 (SRP).

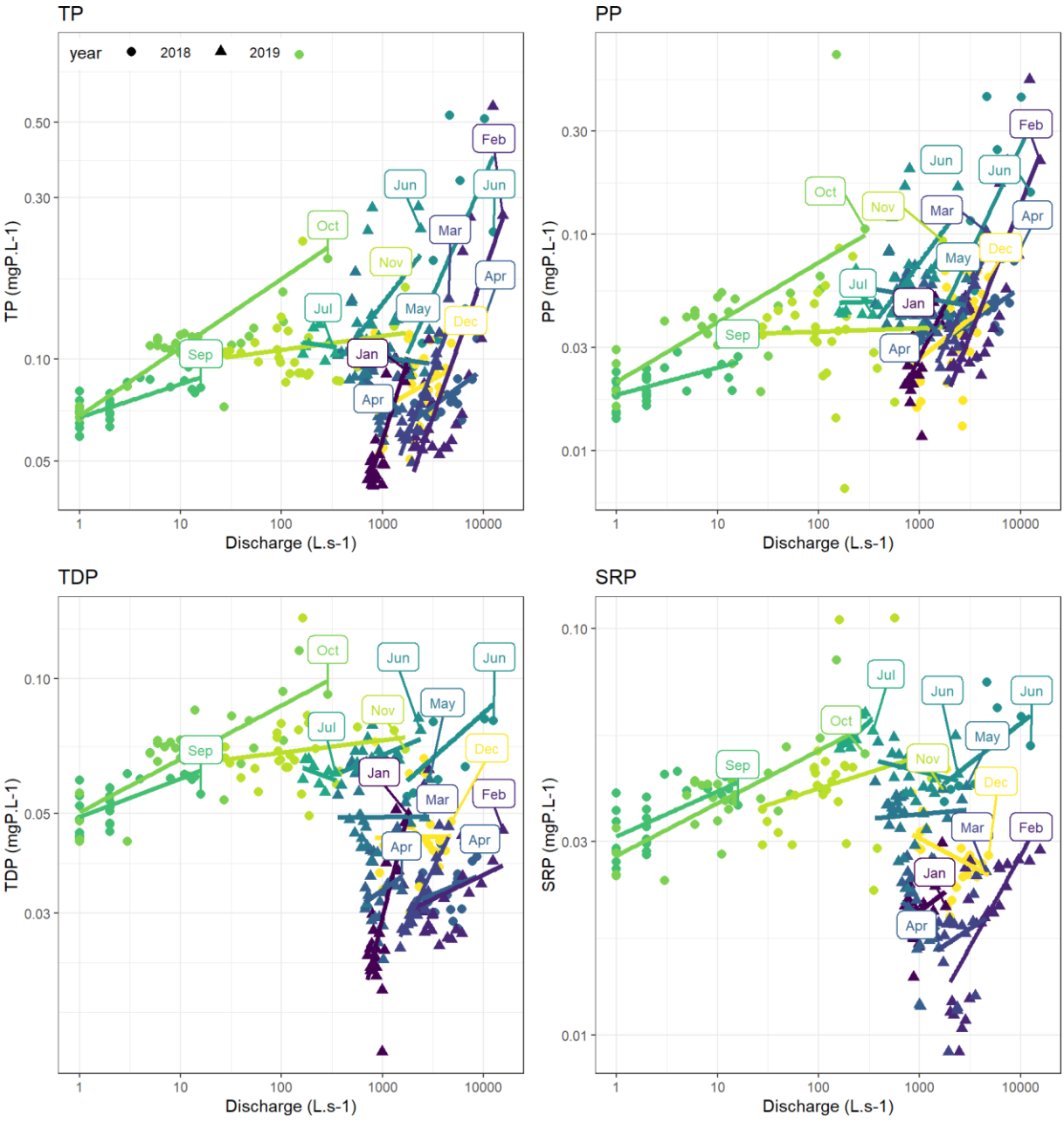


Figure 1. Relations logQ-logC mensuelles à partir de données quotidiennes (échantillonneur automatique) pour les 4 fractions du Phosphore à l'exutoire du bassin versant dans le Lac (Avril 2018 - Juin 2019).

Cet apparent paradoxe a été expliqué par Minaudo et al. (2019) à partir d'un jeu de données couvrant 219 bassins versants: les pentes des relations C-Q peuvent être différentes ou même

opposées à l'échelle de l'évènement hydrologique et à l'échelle saisonnière, ce qui explique une grande partie de la dispersion couramment observée dans les relations C-Q annuelles. Ces observations peuvent être interprétées à la lueur de nos résultats en considérant les relais entre phénomènes de connexions/déconnexion et accumulation/mobilisation dans le réseau hydrographique du bassin versant.

L'étude à haute fréquence du signal C-N-P à la méso-échelle est assez rare dans la littérature. Bende-Michl et al. (2013) ont étudié ce signal pour TP, SRP, NH_4^+ et NO_3^- à une résolution temporelle de 2 heures et pendant 2 années hydrologiques à l'exutoire d'un bassin versant de 369 km^2 partiellement agricole. Il en ressort un modèle conceptuel des exports à cette échelle particulièrement pertinent pour notre cas d'étude : « les similitudes et les différences des motifs temporels d'export du N et P sont causées par la séquence des événements hydrologiques : (1) une accumulation de nutriments [dans le réseau hydrographique] pendant les périodes de faible l'activité hydrologique, (2) la remobilisation des sources de nutriments facilement disponibles au début de la période de hautes eaux, suivi par (3) le glissement de la limitation des concentrations par le transport à la limitation des concentrations dues à l'approvisionnement, (4) l'accessibilité de nouvelles sources de nutriments avec l'augmentation de l'humidité du bassin versant et de la connectivité hydrologique et (5) des pics élevés de nutriments se produisant lorsque de nouvelles sources deviennent disponibles et sont facilement mobilisables avec une connectivité hydrologique rapidement rétablie. Les variations diurnes qui pourraient être influencées par les processus fluviaux et/ou les sources ponctuelles localisées ont également été identifiées dans le cadre de l'étape (1) et pendant la récession tardive de certains des épisodes hivernaux de haut débit. »

L'assec de certaines têtes de bassin versant et la fragmentation progressive du réseau hydrographique jouent donc un rôle important dans les dynamiques de concentrations observées à l'étiage (déconnexion hydrologique entre des sources et l'exutoire) et lors de la reprise des écoulements (resuspension de sédiments, reconnexions de compartiments du versant avec des concentrations élevés ou faibles en nutriments, reconnexions de bras morts). La récession printanière qui s'accompagne de la déconnexion de certaines sources ponctuelles voire de pans du réseau hydrographique est un phénomène très progressif tandis que la reprise des écoulements est un phénomène brusque dans l'espace et dans le temps (Figure 2). Le rôle de l'intermittence dans les exports de C-N-P et son importance pour le fonctionnement écologique des réseaux hydrographique est un thème de recherche croissant (Leigh et al., 2016) et motivé entre autres raisons par les prévisions d'augmentation de la fréquence des assecs (Spinoni et al., 2018). L'impact de l'intermittence sur les exports de C-N-P n'est pas limité aux bassins versants à dominante agricole et est importante à prendre en compte quel que soit le type de bassin versant de méso-échelle étudié.

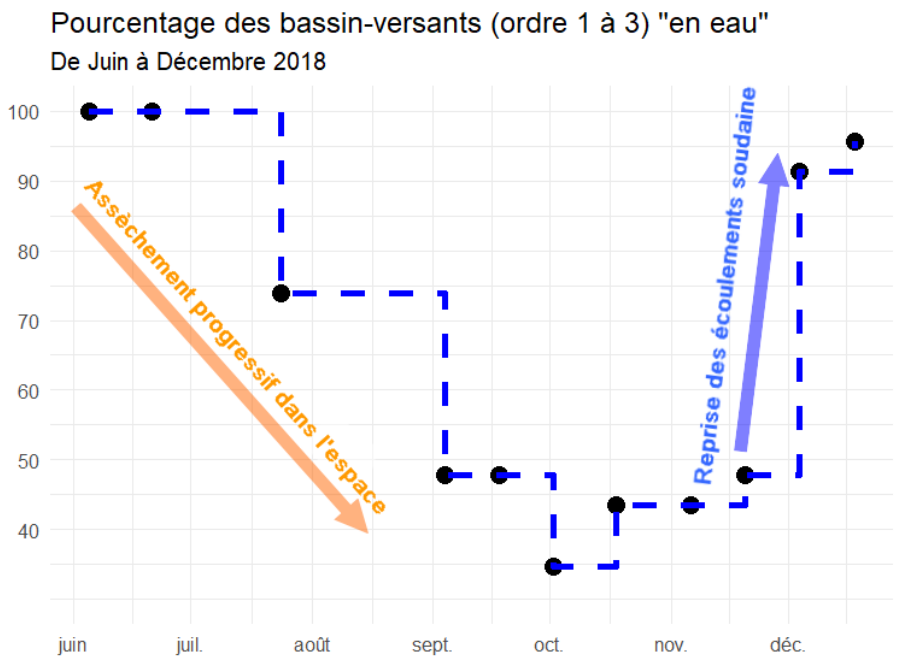


Figure 2. L'asséchement des têtes de bassin versant est un phénomène progressif tandis que la reprise des écoulements est un phénomène rapide.

Un bassin versant de méso échelle agricole contient inévitablement des sources de carbone et de nutriments dites ponctuelles et celles-ci ont un impact important sur les concentrations en C-N-P pendant la période d'étiage, donc sur l'intégrité écologique du réseau hydrographique. Il y a une grande incertitude sur les flux de C-N-P issus des sources ponctuelles agricoles et domestiques, alors qu'ils peuvent être dominants pendant la période de basses eaux. Les sources ponctuelles identifiées ont été considérées comme constantes dans le temps (Chapitre 5, Sections 2.4, 3.3 et Matériel supplémentaire) mais nous n'avons pu vérifier cette hypothèse qu'à partir d'observations à deux dates, et il est probable que ces flux soient variables en fonction des conditions hydrologiques, de la saison, et potentiellement selon le moment de la journée. Les flux de ces dernières sont tamponnés par le réseau hydrographique via divers mécanismes dont la déconnexion hydrologique à l'étiage et les effets rivières (sédimentation & adsorption du P, dénitrification du N, assimilation du N&P, photodégradation et évasion du C etc.).

L'identification précise des rôles respectifs des sources diffuses, des sources ponctuelles et des effets dans le réseau hydrographique (transformations et connectivité) est particulièrement complexe pendant les périodes de récession (Mai-Juin pendant notre échantillonnage) et de reprise des écoulements (Novembre – Décembre pendant notre échantillonnage). Pendant la période de récession printanière, les sources ponctuelles (dont celles non identifiées) et les effets rivières jouent un rôle de plus en plus important à mesure que celle-ci progresse. Elle n'est toutefois pas linéaire et des épisodes pluvieux intenses peuvent reconnecter rapidement l'ensemble du bassin versant et remobiliser des stocks constitués pendant la récession.

La reprise des écoulements est un phénomène qui a été observé de manière quasi synchrone dans l'ensemble du bassin (Figure 2). Celle-ci s'accompagne de concentrations élevées en P dissout à l'exutoire du bassin versant de méso échelle (Figure 1). Les concentrations élevées de P dissout en Octobre/Novembre s'expliquent par le degré de connexion des sources ponctuelles au réseau hydrographique et/ou les modulations dans le réseau hydrographique (Chapitre 5). Les pics observés en Novembre correspondent aux premières crues de l'année hydrologique qui remobilisent les sédiments à l'aval des sources ponctuelles et les reconnectent au réseau. Cette source s'épuise vite car dès décembre une chute des concentrations en P et un motif de dilution du SRP sont observés (Figure 1). La connexion de sources de P dissout au sein des versants avec le réseau hydrographie en Janvier-Février explique le motif d'accrétion durant les crues de ces mois-ci. En Mai, il n'apparait pas de motif de dilution ni d'accrétion clair pour le SRP et le TDP, probablement du fait d'une d'oscillation entre la limitation des flux par la source et la limitation des flux par le transport à cette période.

Les concentrations de NO_3^- observées dès la reprise des écoulements sont élevées dans les têtes de bassins versants mais restent intermédiaires dans un premier temps à l'exutoire du fait de la rétention apparente dans le réseau hydrographique (Chapitre 5). La relation rétention apparente-débit est robuste pour le NO_3 (Chapitre 5, Figure 7), et explique bien la variabilité temporelle des exports de NO_3 par les variations de débit. Bien qu'il n'y ait pas de phase gazeuse significative dans le cycle biogéochimique du P, les motifs temporels sont bien plus complexes que pour le N. Pour le C, nous n'avons ni une relation forte avec le débit pour le DOC, ni les observations quotidiennes dont nous disposons pour le P. Il n'est donc pas possible d'apporter de nouvelles informations sur les mécanismes de la variabilité temporelle de ses exports. Le signal hydrochimique C-N-P est complexe et un même élément peut présenter des variations de concentrations contraires quand le débit augmente en fonction de la saison (Minaudo et al., 2019).

L'observation spatialisée à basse fréquence des concentrations de nutriments mais aussi des assecs (déconnexion hydrologique) a permis d'interpréter une partie du signal hydrochimique C-N-P à l'exutoire d'un bassin versant agricole de méso échelle. L'observation à un pas de temps quotidien des concentrations en P a apporté des informations supplémentaires sur les mécanismes (établissement et épuisement d'un stock, connexion/déconnexion de différentes sources) expliquant la variabilité saisonnière des exports de P à l'exutoire de la zone d'étude. C'est un exemple d'une complémentarité entre une stratégie d'échantillonnage de haute densité spatiale et de haute fréquence temporelle.

2. Complémentarités des stratégies échantillonnages à haute densité spatiale et haute résolution temporelle.

Ces dernières années, de plus en plus de jeux de données de qualité d'eau ont été acquis à haute-fréquence, c'est-à-dire à un pas de temps infra-journalier voire infra-horaire (Rode 2016, Burns 2019). C'est le cas de l'observatoire de recherche en environnement de Naizin Aghrys (Fovet et al., 2018; Gascuel-Odoux et al., 2018) situé à environ 30 km de notre site d'étude. Les séries temporelles à haute fréquence d'Agrhys ont permis de mieux comprendre les mécanismes (à l'échelle du versant) qui expliquent la variabilité temporelle des exports de C-N-P dans les bassins versants agricoles de la région du site d'étude (Strohmenger et al., 2020).

La haute résolution temporelle permet de calculer des flux (Cassidy and Jordan, 2011; Moatar et al., 2020), de comprendre les processus d'export en crue (Dupas et al., 2015) ou d'interpréter les variations jour-nuit en termes de processus hydrologiques et biologiques (Li et al., 2020) . Cette haute fréquence temporelle permet de mieux contraindre les origines des flux hydriques et de nutriments pendant les différentes saisons et événements hydrologiques. À Naizin, il a par exemple été montré des mécanismes d'export et des origines distinctes des formes de P en crue : les sédiments sont la source la plus fréquente du P particulaire en crue (donc un effet instream dès les têtes de bassin versant) tandis que les zones de bas-fond, via les écoulements de subsurface, transmettent le P dissout au cours d'eau (Dupas et al., 2015). Cependant, pour localiser les unités de paysage « sources » dans un bassin versant de méso-échelle et étudier les facteurs de contrôle liés au paysage (Chapitre 4), un échantillonnage spatialement dense est essentiel.

Notre jeu de données présente la particularité d'être acquis à une fréquence faible (bimensuelle), mais avec une forte densité spatiale (environ 1 point / 10 km²). Il a fait apparaitre une forte hétérogénéité spatiale des concentrations en carbone et nutriments dans les têtes de bassin versant (Chapitre 2, Figures 16 et 17). La fréquence d'échantillonnage ne permet pas de quantifier avec précision les flux des éléments les plus variables temporellement (e.g. TP), mais malgré la variabilité temporelle des exports, leurs hiérarchies sont stables dans le temps pour la plupart des paramètres de qualité d'eau, particulièrement à hautes eaux, (Chapitre 3). Ce résultat nous indique qu'un échantillonnage à hautes eaux dans des conditions stables de débit permet de hiérarchiser les têtes de bassins versants selon leur flux. La persistance des motifs spatiaux de la chimie de l'eau est un résultat important, elle démontre qu'il y a des contrôles temporellement stables qui expliquent la variabilité spatiale des concentrations de carbone et de nutriments dans les têtes de bassin versant. Ce sont ces facteurs -stables pendant la période d'étude- que j'ai cherché dans la composition et la distribution du paysage dans le Chapitre 4. Les résultats des Chapitres 3 et 4 sont particulièrement cohérents : lorsque la stabilité devient faible en basses eaux (Chapitre 3, Figure 3), les métriques de composition et de distribution du paysage sont décorrélées des exports (Chapitre 4-I, Figure 4).

Les dimensions spatiales et temporelles des exports sont intrinsèquement liées. Dans le Chapitre 3 (Figure 4) nous avons montré que plus un paramètre de qualité de l'eau était variable dans le temps, plus il l'était aussi dans l'espace. Pour calculer les flux, un échantillonnage plus ou moins fréquent est nécessaire selon la variabilité temporelle du paramètre considéré (Moatar et al., 2020). Selon le même principe, il serait possible de produire des recommandations de densité d'échantillonnage nécessaire pour appréhender la variabilité spatiale. Dans le Chapitre 4-I, nous avons montré que le TP était sensible à la configuration spatiale du paysage, mais que celle-ci était homogène au-delà d'un seuil de 50 km^2. La surveillance des cours d'eau doit donc se faire à une échelle inférieure pour capturer la variabilité spatiale des exports de P. Pour N, comme l'organisation spatiale dans les têtes de bassin versant importe moins et qu'il est plus facilement prévisible en fonction des pressions agricoles (Chapitre 4-II, Figure 8), un échantillonnage moins dense serait nécessaire. Globalement, les résultats des Chapitres 3, 4 et 5 plaident pour un suivi spatialisé fin des exports pour localiser au mieux, c'est-à-dire de manière la plus coût-efficace, les mesures destinées à réduire les flux de nutriments à l'échelle d'un bassin versant de méso-échelle. Puisque pour le P, et contrairement au N, des suivis à haute résolution spatiale (pour identifier les sous-bassins versants sources) et temporelle (pour estimer des flux) sont nécessaires, il serait intéressant de développer des méthodes de suivis intégratives et peu coûteuses comme des échantillonneurs passifs.

3. Stratégies de réorganisation du paysage pour atteindre différents objectifs de qualité d'eau

L'importance relative du N et du P sur les manifestations de l'eutrophisation des eaux douces est sujette à débat. Certains auteurs préconisent de se focaliser exclusivement sur les flux de P (e.g. Schindler et al., 2016) tandis que d'autres insistent sur l'importance de réduire à la fois les flux de N et P (e.g. Shatwell and Köhler, 2018).

L'origine immédiate des nutriments causant des blooms de cyanobactéries dans le lac à l'exutoire du site d'étude n'est pas connue avec certitude. Ceux-ci peuvent provenir ou bien des exports du bassin versant pendant la période de remplissage du lac -hypothèse des nutriments principalement présents dans la colonne d'eau pendant la période des blooms – ou bien des sédiments du lac, particulièrement pour le P –hypothèse de la charge interne du lac-. Selon l'hypothèse retenue, l'objectif de qualité d'eau n'est pas le même. En effet, pour jouer sur la charge interne du lac, il faut réduire les flux annuels de nutriments, tandis que pour réduire la charge de la colonne d'eau du lac, il peut suffire de réduire les exports de nutriments pendant une période restreinte, correspondant au remplissage du lac au printemps (Section 3.2.1).

Le réseau hydrographique du bassin versant de l'Yvel est un écosystème lui aussi fortement impacté par les manifestations de l'eutrophisation. La réduction de l'eutrophisation dans le réseau hydrographique passe par la réduction du niveau de base des concentrations en nutriments. Les sous-bassins exportant les flux annuels les plus élevés ne sont pas nécessairement ceux dans lesquels les concentrations sont les plus hautes pendant les périodes écologiquement sensibles. L'objectif de protection du réseau hydrographique suggère de focaliser les efforts sur les sources ponctuelles. Cet objectif est différent de celui de réduire les flux (Stamm et al., 2014). La plupart du flux de N et P est exporté à hautes eaux (N) et pendant les crues (P) et a pour origine les sources diffuses. Dans cette partie, nous allons tester comment différents scénarios de réarrangements spatiaux des sources de N et P peuvent permettre d'atteindre différents objectifs de qualité de l'eau dans le réseau hydrographique et dans le plan d'eau situé à l'aval.

3.1. Dynamiques temporelles des nutriments dans le plan d'eau pendant la période de croissance des cyanobactéries : indices sur l'origine immédiate des nutriments

Les concentrations de différentes formes de N et P ont été mesurées en 3 points du Lac au Duc de Juillet 2018 à Aout 2019, recouvrant 2 périodes de croissance des cyanobactéries et approximativement la même période que l'échantillonnage synoptique dans le bassin versant de l'Yvel. Ces mesures ont été réalisées par des membres de l'UMR ECOBIO (Rennes I), partie prenante dans le projet INTERREG CPES.

La différence de concentration entre le P à l'exutoire de l'Yvel et celle dans le Lac augmente au cours de l'été. La concentration en TP est effet inférieure ou égale à 0.1 $mgP.L^{-1}$ à l'entrée du Lac entre Juillet et Septembre (Figure 1) et les débits sont très faibles, tandis que la concentration dans le Lac augmente de 0.1 $mgP.L^{-1}$ à 0.3 $mgP.L^{-1}$ au cours de la même période et en tout point du Lac (Figure 3). Cette observation suggère que l'essentiel du P provient de la charge interne du Lac, c'est-à-dire des sédiments pendant cette période. Au contraire, la concentration en N dissout (TDN) et N inorganique dissout décroit au cours de l'été, ce qui montre qu'il est assimilé et/ou dénitrifié. Par ailleurs la quantité d'azote totale reste stable, aux alentours de 2 $mgN.L^{-1}$, ce qui pourrait s'expliquer par 1) le recyclage (cycles d'assimilation – minéralisation par plancton) du N dans le lac au cours de l'été 2) la compensation de la dénitrification par la fixation symbiotique du diazote de l'atmosphère. Cette fixation n'a pas été mesurée et est coûteuse en termes d'énergie pour les cyanobactéries, son importance comme source de N est une interrogation de l'étude du plan d'eau.

Le contraste entre l'évolution temporelle des concentrations de N (dissout) et P (dissout et total) au cours de l'été (Figure 3) semble montrer que le N contribue à limiter la production primaire dans le Lac au Duc et que la capacité des cyanobactéries à fixer le diazote

atmosphérique peut effectivement être un avantage compétitif (Le Moal et al., 2021). Selon les données à l'exutoire (Chapitre 5, Figure 6A) et dans le lac (Figure 3), le N présent dans le Lac pendant l'été semble provenir majoritairement du bassin versant de l'Yvel tandis que le P proviendrait essentiellement des sédiments.

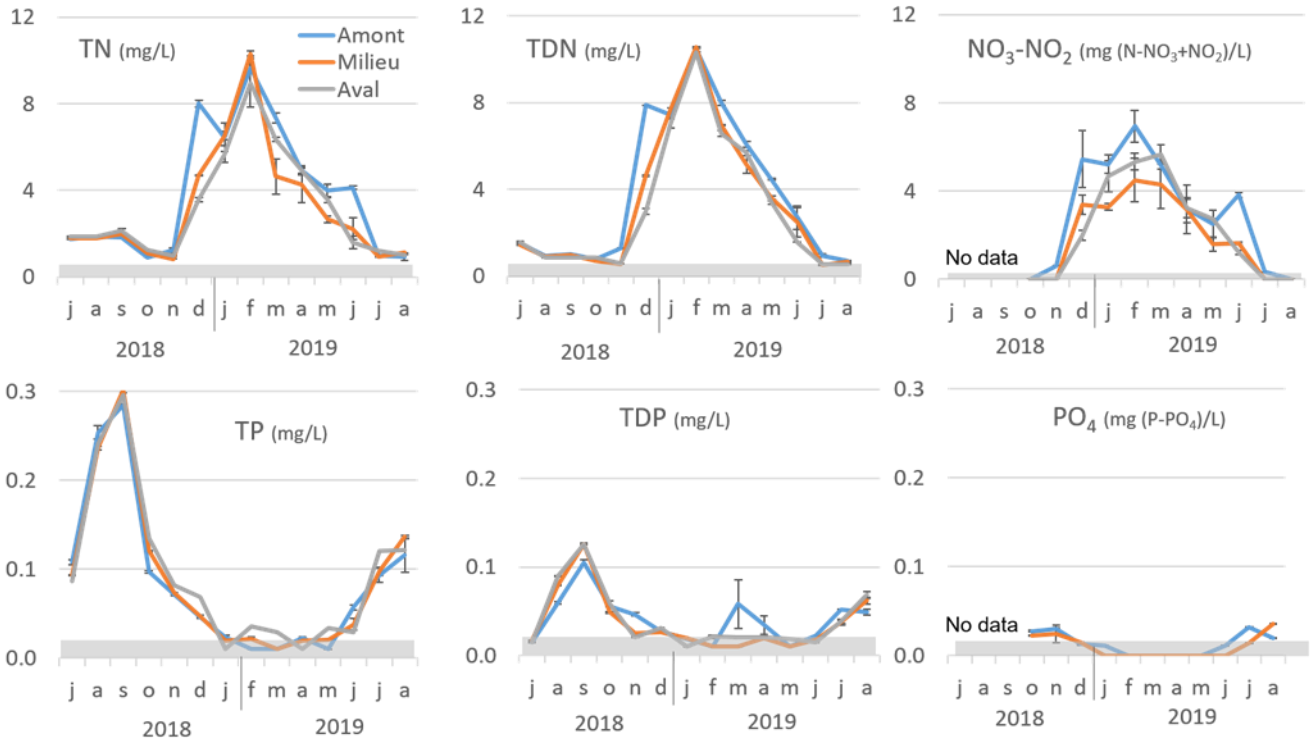


Figure 3. Concentrations de nutriments à l'entrée, dans le milieu et dans la partie aval du Lac au Duc pendant les cycles saisonniers 2018-2019. TN : Azote Total, TDN : Azote Dissout Total. Source : Le Moal et al. (2021).

Etant donné que le sédiment du lac est une source de P pendant la période de croissance végétale et que celui-ci a pour origine les flux annuels de P, la poursuite de deux objectifs de qualité d'eau semble nécessaire pour réduire les blooms de cyanobactéries sur le long-terme :

1. La réduction des flux de N apportés dans le lac au moment du remplissage du lac.
2. La réduction des flux annuels de P exportés par le bassin versant de l'Yvel dans le Lac.

3.2. Réduction du N du lac pendant la période de croissance des cyanobactéries

3.2.1. Distribution des âges de l'eau présente dans le lac pendant la période de croissance des cyanobactéries

Les calculs réalisés ne sont pas le résultat d'une étude détaillée du plan d'eau (hors sujet dans cette thèse) mais plutôt des approximations permettant de déduire des objectifs de qualité de l'eau plausibles pour le cas du Lac au Duc et de plans d'eau similaires

Soit un modèle de lac minimal : le volume est constant, il n'y a pas d'évaporation ni d'infiltration (perte d'eau vers la nappe) ou exfiltration (gain d'eau via la nappe). Un flux « piston » sans

mélange est considéré, c'est-à-dire que l'eau qui rentre dans le lac chasse l'eau la plus ancienne. Le volume V du lac est de 3.5 $10^6 m^3$ (ODEM, 2012) et le volume d'eau V_j (m^3) entrant dans le lac quotidiennement est approché par l'équation suivante : $V_j = Aire_{BV_Lac} / Aire_{YV2} * Q_{mjYV2} * 86400$ avec Qmj_{YV2} en m^3. YV2 est le point de mesure du débit est proche de l'exutoire de l'Yvel dans le Lac au Duc, l'aire en YV2 est de 300 km^2 et l'aire du bassin versant du Lac est de 375 km^2.

Pour une date donnée, le débit moyen journalier permet donc d'estimer la distribution des âges de l'eau présente dans le lac. Cette distribution est approchée en réalisant la somme cumulée des débits à partir de la date en question et en « remontant le temps ». La distribution est obtenue une fois que la somme cumulée atteint le volume V du lac. Ce calcul a été fait pour 2 dates : le 30 Juin qui correspond au début de l'été et donc généralement aux débuts des blooms cyanobactériens et le 30 septembre qui correspond à l'étiage et à la fin de la période de croissance végétale, et pendant 10 ans (2010-2019), afin d'appréhender la variabilité interannuelle. Les proportions des âges de l'eau dans le lac ont ensuite été agrégées par période d'environ 10 jours : chaque mois est divisé entre « début » du 1er au 10, « mi » du 11 au 20 et « fin » du 21 au 30 ou 31. Au début de l'été, l'eau présente dans le lac est généralement récente et provient pour sept années sur les dix dernières d'une période « critique » d'un mois et demi qui s'étend de mi-mai à mi-juin (Figure 4).

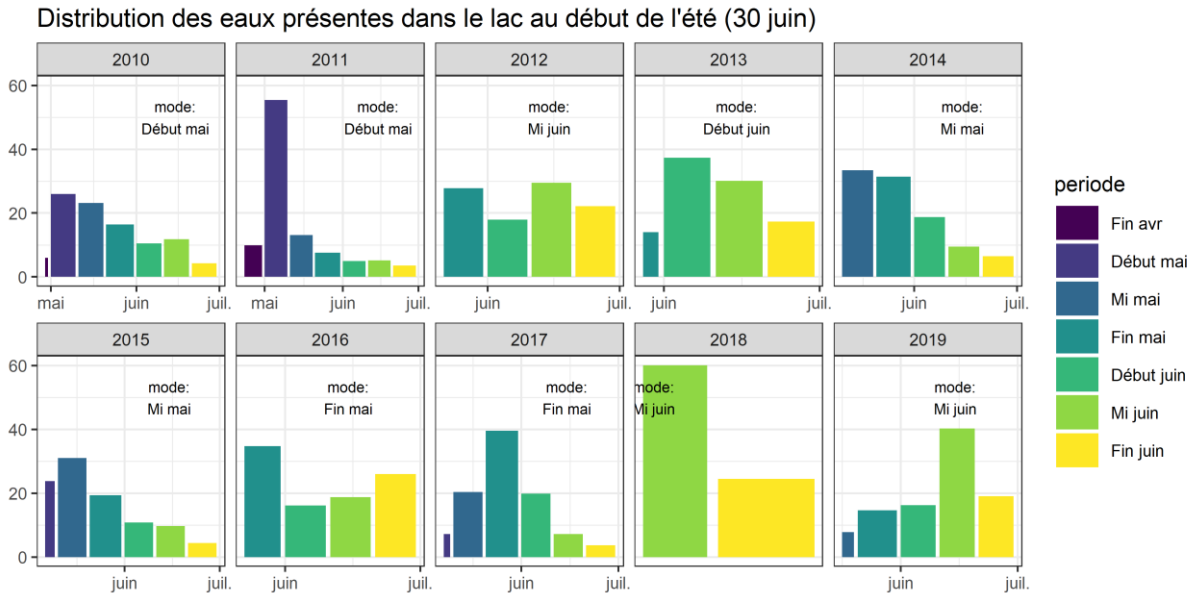


Figure 4. Distribution des eaux présentes dans le lac au début.de l'été (30 Juin)

Malgré un faible volume par rapport à l'aire drainée, les eaux de l'Étang au Duc se renouvellent peu pendant l'été. En effet, la distribution des âges des eaux a en général -sept fois sur dix pendant la période étudiée- le même mode que celles du début de l'été (Figure 5). Une

exception notable est l'été 2014 pendant lequel l'eau de l'Étang au Duc a été renouvelée à environ 55% pendant l'été.

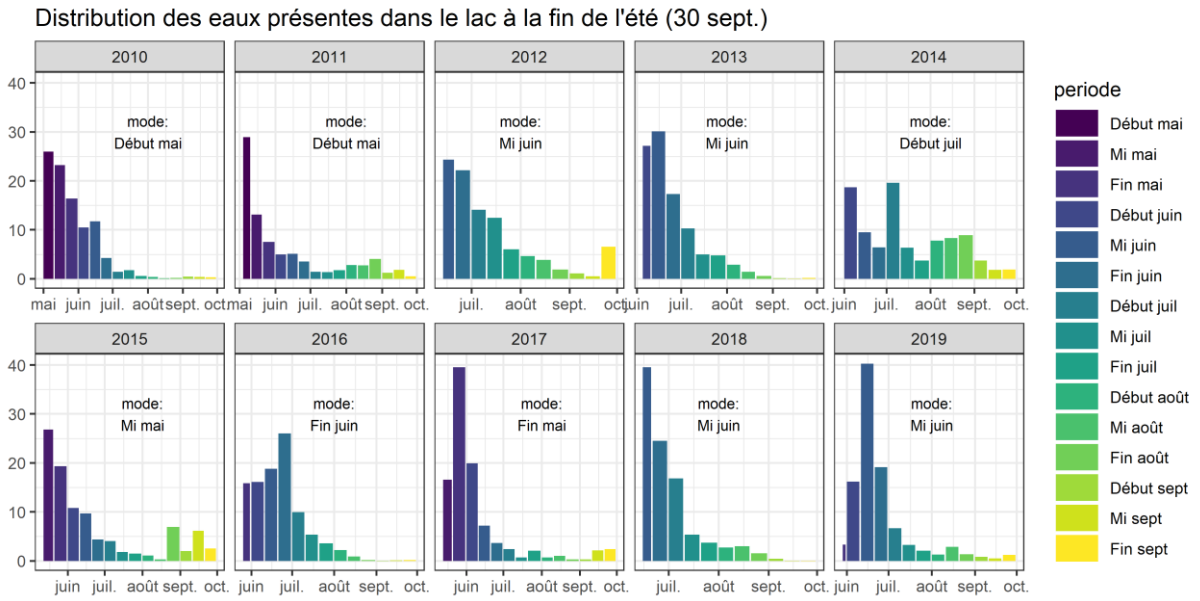


Figure 5. Distribution des eaux présentes dans le lac à la fin.de l'été (30 Septembre).

Ce faible renouvellement des eaux est propice au développement de cyanobactéries, mais c'est aussi une opportunité : réussir à diminuer le flux de N pendant la période critique (mi-mai à mi-juin) réduirait sensiblement la quantité de N disponible pour la production primaire.

3.2.2. Réduction du flux de N printanier: réorganisation des surfaces agricoles pour maximiser la rétention dans le réseau hydrographique.

La rétention apparente de NO_3 dans le réseau hydrographique est de quasiment 100 % quand le débit à l'exutoire est proche de 0 et est nulle quand le débit est supérieur à sa médiane pluriannuelle (Chapitre 5, Figure 7B). Entre ces deux points, elle varie linéairement selon la racine carrée du débit. En appliquant cette relation entre la rétention apparente et le débit (de même qu'il a été fait dans le Chapitre 5, Section 4.3) sur les distributions des eaux présentes dans le Lac au Duc au 30 Juin et au 30 Septembre, il possible de calculer la proportion de NO_3 retenue dans le réseau hydrographique (Table 1).

Table 1. Rétention apparente du NO_3 dans le réseau hydrographique (RH) pour les eaux présentes dans le lac au 30 Juin et au 30 Septembre

Rétention dans le RH	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	Moyenne
Au 30 Juin	-18,6	-20,0	-9,1	-5,6	-12,3	-15,0	-10,8	-15,5	-2,5	-13,0	-12,2
Au 30 Sept.	-23,2	-35,0	-25,1	-18,6	-34,4	-29,7	-22,6	-23,0	-16,9	-21,2	-25,0

La proportion de NO_3^- retenue dans le RH dans les eaux présentes dans le Lac au début de l'été est assez faible, avec une moyenne 12,2% et qui varie entre -2.5% et -20,0 % selon l'année, ce qui est comparable à la moyenne de rétention annuelle qui varie en 9% et 14 %

(Chapitre 5, Section 4.3). Elle est bien plus importante quand pour l'eau dans le Lac présente à la fin de l'été avec une moyenne de 25% (16,9 – 35,0% de rétention selon l'année). La très faible rétention de 2018 est cohérente avec l'observation faite dans le Chapitre 5, section 3.4 (Figure 6) : le lac a été rempli en moins d'un mois en 2018 (Figure 4), mois pendant lequel la concentration du signal « source » de NO_3 est très proche du signal mesuré à l'exutoire. Le remplissage du Lac pour les années 2010 et 2011 a été beaucoup plus progressif et les rétentions dans le RH, calculées à -18.6% et -20%.

En se basant sur ces résultats et le fait que les pertes de N sous prairies sont moindres par rapport aux cultures annuelles (Chapitre 4-II) une stratégie visant à diminuer les exports de N à l'exutoire du bassin versant serait d'éloigner les cultures annuelles de l'exutoire du bassin de méso-échelle et d'en rapprocher les prairies (Figure 5). Pour raisonner sur la localisation optimale des changements d'assolement, j'ai divisé le bassin versant de l'Yvel en 3 zones de superficie égales, selon la distance à l'exutoire. Le scénario actuel est basé sur des valeurs plausibles correspondant aux concentrations mesurées dans les têtes de bassin versant (TBV) et la distribution homogène des surfaces agricoles dans le bassin versant de l'Yvel.

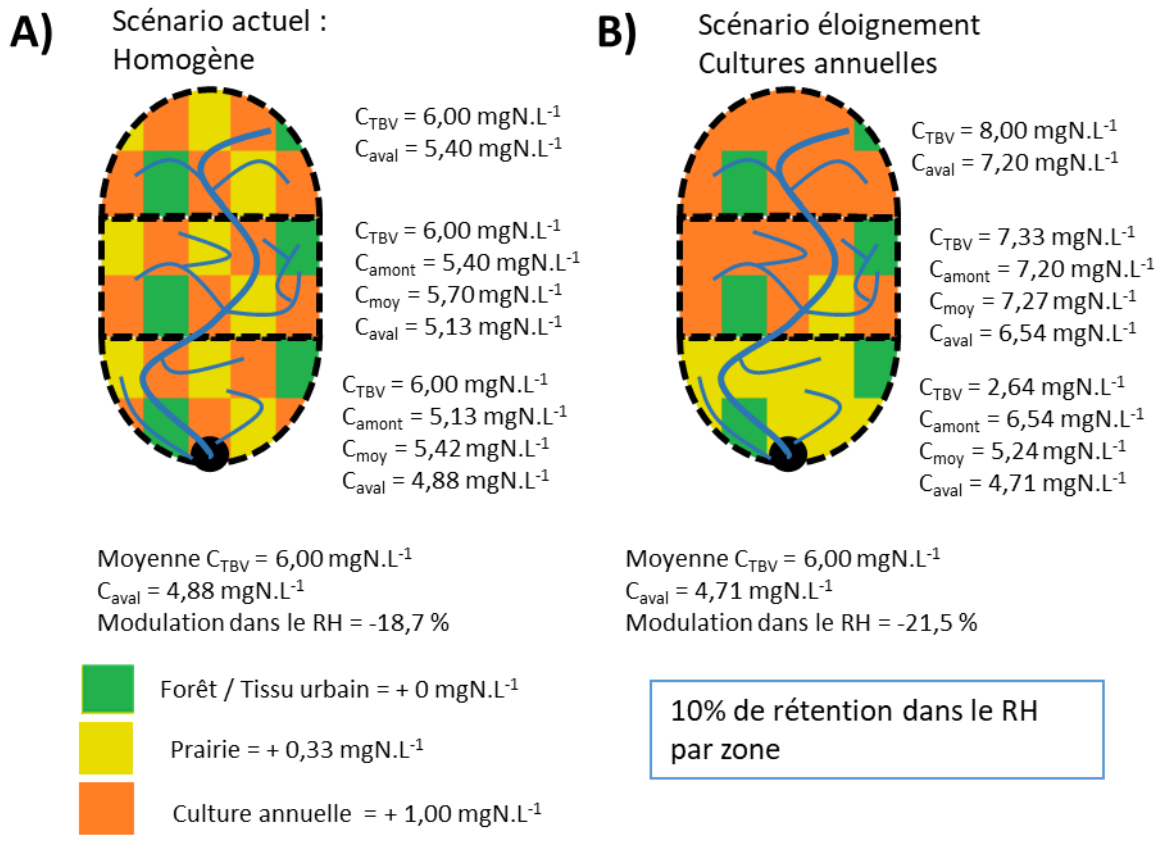


Figure 6. Réorganisation des surfaces agricoles pour maximiser la rétention dans le réseau hydrographique.

L'assolement correspond approximativement à celui du bassin versant de l'Yvel, ici 80% de surface agricole partagée entre 50% de cultures annuelles (63 % de la surface agricole) et 30% de prairies (37% de de la surface agricole). Le reste de la surface est occupée par des forêts (principalement), des surfaces en eau et des surfaces urbanisées. La concentration moyenne dans les TBV pour le cas homogène de 6.0 $mgN.L^{-1}$ correspond à la moyenne de la concentration « source » mesurée pendant les mois de Mai-Juin (Chapitre 5, Figure 6A). Étant donné que les cultures annuelles sont les principales sources de N (Chapitre 4-II, Figure 8) j'ai estimé un export moyen correspondant à une augmentation de 1 $mgN.L^{-1}$ de la concentration pour chaque 10% d'assolement en culture annuelles. Comme les prairies sont des sources faibles (Chapitre 4-II, Figure 8), j'ai estimé une valeur de 0.33 $mgN.L^{-1}$, enfin, pour les surfaces non agricoles, j'ai attribué la valeur de 0 $mgN.L^{-1}$. Un pourcentage de rétention apparente de 10% par zone dans le RH a été attribué, et je n'ai pas pris en compte l'effet de la distribution du paysage à l'intérieur des zones amont/mi-bassin/aval. La concentration dans les TBV a été calculée comme la somme des contributions des éléments du paysage. En utilisant ces valeurs dans le scénario d'assolement homogène, j'ai estimé une rétention apparente totale de 18,7% dans le RH (Figure 6A). Cette valeur est dans l'intervalle (12,5% - 25%) des rétentions moyennes dans le RH des eaux qui sont présentes dans le Lac entre le 30 Juin et le 30 Septembre (Table 1).

Le scénario B (Figure 6) correspond au déplacement des cultures annuelles le plus à l'amont possible afin de maximiser la rétention dans le RH. La rétention dans le RH selon ce scénario en appliquant les mêmes règles est de 21,5 %, soit très proche de la valeur du scénario « homogène » (18, 7%). Le déplacement vers l'amont, même maximal, des cultures annuelles dans un bassin versant de méso-échelle ne semble pas permettre pas de réduire le flux de fin de printemps de NO_3 significativement. L'augmentation de la proportion de prairies, c'est-à-dire un changement dans la composition du paysage du bassin versant quelle que soit la zone considérée, serait un levier plus puissant pour diminuer les flux annuels de N à l'exutoire. Il y a cependant un potentiel antagonisme avec les flux de P, mais qui n'a pu être vérifié avec les données dont nous disposons.

De nombreuses approximations et simplifications ont été faites, surtout sur l'application d'un coefficient de rétention apparente égal dans toutes les zones. En effet, les surfaces contributrices peuvent être plus ou moins à l'amont dans chacune des zones, et surtout, le découpage en 3 zones de tailles égales n'implique pas des distances proportionnelles parcourues dans le réseau hydrographique. Il y a probablement une sous-estimation de l'amélioration de la rétention dans le RH. Pour obtenir des résultats plus fiables et évaluer l'incertitude, l'usage d'un modèle semi-distribué de la qualité de l'eau, et une calibration des

processus dans le réseau hydrographique en fonction des distances parcourues et des propriétés des cours d'eau est une piste à explorer. Les points de collectes intermédiaires sur le réseau hydrographique principal (Chapitre 2, Figure 9), l'identification des sources principales (Chapitre 4), les ordres de grandeurs de la rétention total en fonction du débit (Chapitre 5) et les motifs spatiaux temporels observés (Chapitre 3) sont autant d'éléments qui devraient permettre une modélisation semi-distribuée robuste des concentrations en NO_3 dans le bassin de la zone d'étude.

3.3. Réduction du flux annuel de P à l'exutoire du bassin-versant de méso-échelle

L'objectif de qualité d'eau est de réduire le flux annuel de P exporté dans le lac (Conclusion de la Section 3.1). Le flux annuel est majoritairement hivernal, c'est-à-dire une période pendant laquelle il n'y a pas de rétention dans le réseau hydrographique. Un scénario visant à éloigner les sources vers l'amont de la zone d'étude, comme il a été fait pour le N est a priori peu pertinent. Deux stratégies de gestion du paysage agricole peuvent être envisagées pour réduire le flux annuel de P à l'exutoire d'un bassin versant de méso échelle. La première consiste à déplacer les surfaces agricoles hors des zones « sources critiques » pour les transferts de P identifiées dans le Chapitre 4-I (Figure 5A). La deuxième prend en compte le fait que certains versants, de par leurs caractéristiques dérivées du relief (longueur et convexité des versants) et proximités des cours d'eau naturels et artificiels sont plus susceptibles de transférer du P aux cours d'eaux (Chapitre 4-II, Figure 7), il s'agirait d'y limiter la pression agricole

3.3.1. Réorganisation de l'assolement dans les versants et interceptions des flux superficiels

Les surfaces sources critiques de P occupent une faible proportion (5% ou moins) du territoire agricole et sont à l'origine de la majorité des flux de P au niveau des têtes de bassin versant (Chapitre 4). Les prairies comme les cultures annuelles sont les sources des flux diffus du P. Le remplacement de l'une par l'autre à un effet incertain sur les transferts de P (Chapitre 4-II). Le positionnement des petits massifs forestiers dans les versants du site d'étude ne semble pas nécessairement lié aux conditions topographiques, ceux-ci pourraient être déplacés sur les principales zones sources critiques (Figure 7).

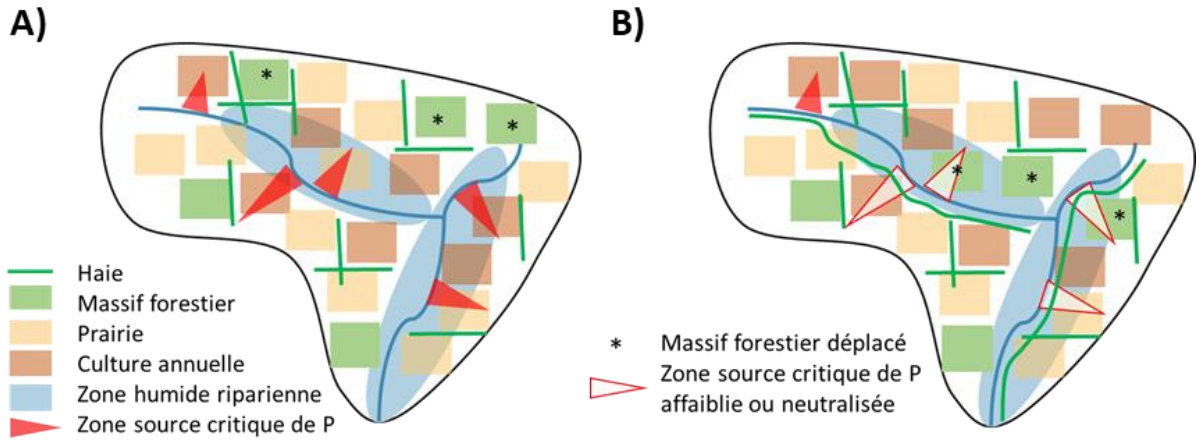


Figure 7. Stratégie d'assolement intra versant visant à réduire les transferts de P du versant au cours d'eau.

Les haies dans la Figure 7A (situation initiale) comme dans le site d'étude ne sont pas localisées de manière optimale pour intercepter les flux de sédiment des versants. La densité est relativement faible et les haies se situent aux limites de certaines parcelles, n'étant pas nécessairement positionnée proche des cours d'eau ni même perpendiculairement à la pente. Les effets des haies sont faibles (1-10%) sur les transferts de N à l'échelle de la tête de bassin versant (Thomas and Abbott, 2018) mais potentiellement plus élevés pour les transferts de P. Si ces dernières sont suffisamment denses pour piéger une partie des sédiments elles pourraient avoir un effet significatif sur les flux de P particulaire qui sont transférés des parcelles au cours d'eau. L'idéal serait de les placer en bas de versant mais à l'amont des zones humides riparienes et des bandes tampons dans lesquelles les sédiments s'accumulent et sont facilement mobilisés et transférés au cours d'eau (Gu et al., 2017). Ce rôle potentiel des haies dans la réduction des transferts de P s'ajoute aux autres services écosystémiques qu'elles fournissent (Laura et al., 2017).

3.3.2. Stratégie à l'échelle du bassin versant de méso-échelle prenant en compte la sensibilité des sous bassins versants.

Nous avons pu montrer l'influence d'un facteur purement topographique expliquant une partie de la variabilité spatiale des transferts de P à l'échelle de la tête de bassin versant (Chapitre 4-II, Figure 7). Ce facteur est appelé sensibilité du paysage (Figure 8B), il est calculé à partir des coefficients calibrés sur les concentrations médianes de TP en considérant que tout pixel de la zone d'étude est une source. L'indice de configuration calibré sur les concentrations médianes de TP (Figure 8C) intègre la composition du paysage (Figure 8A) et la Sensibilité du paysage (Figure 8B).

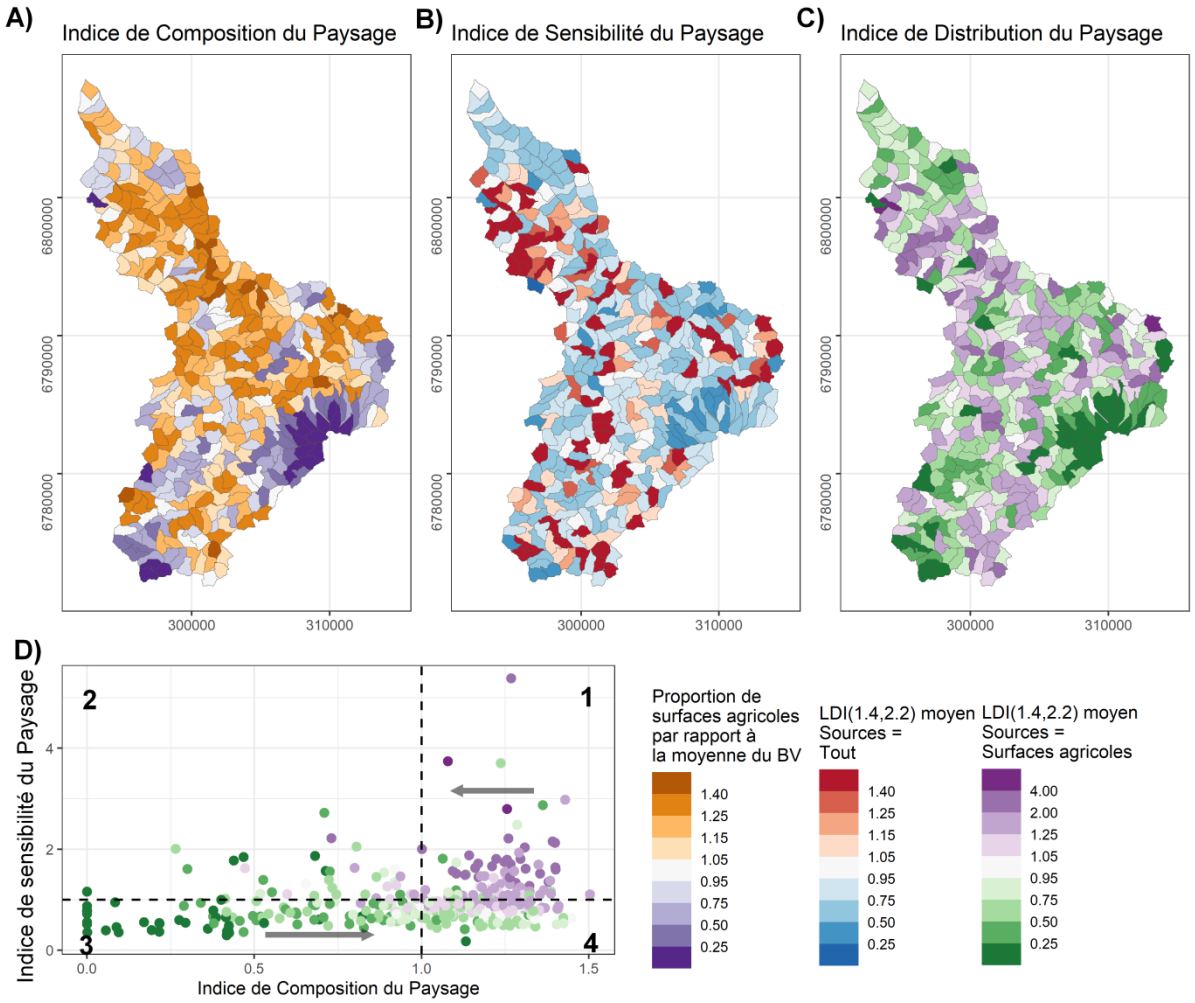


Figure 8. Indice de Composition du Paysage (A) et Indices de Sensibilité (B) et Configuration (C) calibrés sur les exports de TP. Relation entre ces trois Indices (D).

Les sous bassins versants dont l'indice de composition et celui de sensibilité sont élevés ont généralement un indice de configuration élevé (Figure 8D, cadran 1). Ce sont ces bassins qui seraient prioritaires pour l'application de mesures intra versant (Section 3.3.1) et dans lesquels il serait le plus efficace de diminuer la pression agricole. À l'inverse certains sous bassins versants ont une faible sensibilité et ont une faible proportion de surfaces agricoles (Figure 8D, cadran 4). Dans un scénario à proportion constante des surfaces agricoles sur la zone d'étude, ces sous bassins versants pourraient recevoir les surfaces agricoles transférées depuis les sous bassins versants les plus sensibles. Les sous bassins versants du cadran 2 (Figure 8D) sont ceux dont la pression agricole est faible mais la sensibilité est forte, il conviendrait de ne pas convertir de nouvelles surfaces en surfaces agricoles. Dans les sous bassins versant du cadran 4, la pression agricole est forte mais le paysage est peu sensible aux transferts de P, donc peu contributeur au flux global de P. Dans ces bassins, les mesures de réduction des transferts de P auraient un moindre rapport coût efficacité.

Pour réduire les exports de nutriments à l'exutoire d'un bassin versant de méso-échelle, nos travaux sur l'influence de la configuration du paysage et les différentes sources sont particulièrement utiles pour localiser des mesures de remédiation. Cependant, pour une diminution sur le long terme de l'eutrophisation des écosystèmes aquatiques, l'étude des pratiques agricoles et de leurs influences sur les transferts de nutriments est primordiale.

4. Conclusion

La **question de recherche principale** de cette thèse était la suivante :

Comment l'organisation spatiale du paysage influence les concentrations de C-N-P dans les bassins versants agricoles de méso-échelle ?

La question de recherche principale a été subdivisée en 3 questions, traitées dans les Chapitres 3, 4 et 5 de cette thèse. Dans un premier temps, une vérification que la stratégie d'échantillonnage permettait bien de répondre à la question de recherche principale a été effectuée (**Question 1**). Cette question de recherche principale a ensuite été déclinée pour deux niveaux d'organisation spatiale : l'influence de l'organisation des éléments du paysage au sein des versants (**Question 2**) et, via la quantification des effets rivières, l'influence de l'organisation des unités du paysage (sous bassins versants) au sein du réseau hydrographique de méso-échelle (**Question 3**). Les réponses aux questions de recherche 2 et 3 ont montré que l'organisation spatiale du paysage agricole avait une faible influence sur les concentrations de C. Une forte influence de l'organisation spatiale du paysage intra-versant sur les concentrations de P et a été exposée (question 2), tandis que la quantification des effets rivières (question 3) a dévoilé que ces derniers pouvaient diminuer fortement les concentrations en N. Ce dernier résultat a permis d'envisager une réduction du flux de N à l'exutoire du bassin versant de méso-échelle via une stratégie de déplacement des éléments du paysage les plus exportateurs de N à l'amont du bassin versant de méso-échelle.

Question 1 : Un échantillonnage synoptique (basse fréquence) permet-il de hiérarchiser les sous bassins versants selon leurs exports de C-N-P ?

La stratégie d'échantillonnage mise au point a permis de capter la grande variabilité spatiale des exports de C-N-P dans un bassin versant de méso-échelle agricole (Chapitre 2). Nous avons vérifié la persistance des motifs spatiaux, c'est-à-dire une stabilité temporelle de la hiérarchie des exports entre les différentes dates d'échantillonnage, particulièrement en hautes eaux (Chapitre 3). La stabilité des différents paramètres de qualité d'eau varie. Pour chaque paramètre de qualité d'eau, cette stabilité est due en premier lieu au ratio entre la variabilité temporelle et la variabilité spatiale de celui-ci, et en second lieu à la synchronie des variations temporelles des exports. La stabilité des exports est forte pour le P et le N, et moyenne pour le DOC. Cette forte persistance des motifs spatiaux de la qualité de l'eau permet d'identifier rapidement les sous-bassins versants où cibler les actions de gestion avec un

échantillonnage spatialement dense. Elle permet aussi de faire un parallèle entre concentrations et flux/exports, comme cela est fait dans les parties suivantes de cette thèse.

La persistance des motifs spatiaux des exports est de plus un indice qu'il existe un déterminant stable (du moins pendant la période de l'étude) de la variabilité spatiale des exports de N-P. C'est ce dernier que nous avons recherché dans la composition et la configuration du paysage. Cette persistance valide la stratégie d'échantillonnage mise au point, cette dernière étant caractérisée par une haute résolution spatiale (≈1 point par km^2) mais une résolution temporelle moyenne (≈ 2 campagnes par mois).

Question 2 : Comment la configuration spatiale du paysage dans les têtes de bassin versant influence les concentrations de C-N-P ?

Les caractéristiques physiques du paysage (sols, géologie, topographie et climat) relativement homogènes à l'intérieur de la zone d'étude (Chapitre 2) ont permis d'étudier, avec un minimum de facteurs confondants, l'influence de la configuration spatiale du paysage agricole sur les exports de C-N-P par les têtes de bassin versant (Chapitre 4, parties I et II). Une approche stochastique modulaire originale, reposant sur les données, permettant de tester plusieurs hypothèses, d'estimer les incertitudes et d'interpréter les résultats à plusieurs échelles spatiales a été mise au point. Selon les résultats obtenus, la configuration spatiale des surfaces agricoles, considérées comme « source » au sein des têtes de bassins versant influence les exports de P mais peu ceux de N, plus influencés par la composition du paysage, c'est-à-dire la proportion de surfaces agricoles (Chapitre 4-I). Il a été montré que les cultures annuelles sont les principales sources de N au sein des versants tandis qu'il n'a pas été possible de distinguer l'influence relative des prairies, des bandes tampons et des cultures annuelles sur les exports de P (Chapitre 4-II). Ni la composition du paysage agricole, ni sa configuration expliquent la variabilité spatiale des exports de DOC, par ailleurs peu persistante dans le temps.

Du fait de la forte influence de la configuration spatiale des surface agricoles sur les flux de P, des « surfaces sources critiques » (CSAs) pour le P ont pu être identifiées au sein des versants. La méthodologie mise au point, reposant sur l'optimisation d'un indice de configuration spatiale des sources vis-à-vis des concentrations dans les têtes de bassin versant, est novatrice. Elle diffère des précédentes méthodes de délimitation des CSAs, qui s'appuient principalement sur une expertise a priori. Nous avons montré que l'accumulation du flux sur les versants et la proximité du cours d'eau déterminent la localisation des CSAs du P, qui occupent environ 5% de la surface des versants. La configuration du paysage agricole, très hétérogène dans les têtes de bassin versant, est homogène pour des sous-bassins

versant de plus de 50 km^2 dans la zone d'étude. Ce résultat explique au moins en partie la non corrélation entre la pression agricole et les exports de P dans les têtes de bassin versant.

Le lien entre la configuration du paysage dans les versants et les flux de P transférés au cours d'eau permet d'envisager des stratégies d'assolement visant à diminuer le flux annuel de P transféré à cette échelle. D'autre part, la variabilité spatiale de la configuration du paysage à la méso-échelle permet de localiser les versants prioritaires pour l'implémentation de mesures de mitigation agro-environnementales et paysagères visant à réduire les transferts sol-eau du P (Chapitre 6, section 3.3).

Question 3 : Comment les flux de C-N-P issus des têtes de bassin versant sont-ils modulés et transformés dans le réseau hydrographique ? Quelle est la pertinence de stratégies de réorganisation du paysage agricole à la méso-échelle ?

Le signal hydrochimique mesuré à l'exutoire d'un bassin versant de méso-échelle est le résultat de la modulation des flux hydrochimiques issus des versants et des sources ponctuelles par le réseau hydrographique. Si cette modulation des flux est conséquente, elle permet d'envisager des stratégies d'assolement à la méso-échelle : le déplacement des activités les plus exportatrices vers l'amont du bassin versant conduirait à une diminution du flux annuel ou du flux printanier à l'exutoire de celui-ci.

Les modulations des flux de C-N-P dans le réseau hydrographique expliquent une grande partie de la variabilité temporelle des concentrations de C-N-P à la méso-échelle mais ont une faible influence sur les flux annuels et printaniers (Chapitre 5). Pendant la période de basses eaux, écologiquement sensible, l'essentiel du N et une partie du P sont apparemment retenus dans le réseau hydrographique tandis que le C y est apparemment produit.

Un scénario de réorganisation spatiale du paysage agricole afin de répondre à un objectif de qualité d'eau à la méso-échelle a été proposé (Chapitre 6, section 3.2). La différence du flux de N disponible pendant la période de croissance des cyanobactéries dans le Lac entre le scénario actuel (cultures annuelles réparties de manière homogène dans la zone d'étude) et un scénario où les cultures annuelles seraient relocalisées principalement à l'amont du bassin versant est très faible. Des mesures impactant la composition du paysage, via l'augmentation de la proportion de prairies seraient plus efficaces, ainsi évidemment que l'évolution des systèmes d'exploitation et de culture.

5. Perspectives scientifiques

En cherchant à répondre à la question de recherche principale, cette thèse a proposé des apports méthodologiques pour chaque sous-question traitée. La généralisation des méthodes et des résultats, et la compréhension des mécanismes sous-jacents dans des contextes différents offrent des perspectives de recherche et a de potentielles implications opérationnelles.

La persistance spatiale des exports est-elle « universelle » ?

La méthode de calcul de l'indicateur de persistance spatiale des exports hydrochimiques est novatrice par rapport aux travaux précédents qui reposaient sur une corrélation avec une métrique long-terme (concentration médiane, concentration moyenne pondérée par le débit, etc.), inévitablement incertaine pour des séries temporelles courtes. Malgré une forte incertitude sur les flux, cette persistance spatiale permet de hiérarchiser en quelques campagnes voire une seule des sous bassins versants au sein d'une zone d'intérêt selon leurs contributions au flux de C-N-P ou d'autres paramètres. Cette persistance spatiale des exports a été vérifiée jusqu'à maintenant essentiellement pour des écorégions dont le climat est froid ou tempéré. La qualité de l'eau dans les pays en développement, essentiellement situés dans la zone intertropicale, se dégrade rapidement du fait de pressions à la fois démographiques, industrielles et agricoles. La persistance spatiale des exports, si vérifiée pour la vaste gamme de climat tropicaux, permettrait d'améliorer sensiblement les réseaux de suivi de qualité d'eau à coût constant. En effet, un échantillonnage peu fréquent mais spatialement dense permet d'identifier les sous bassins ayant de fortes contributions pour un paramètre de qualité d'eau donné, et donc potentiellement d'identifier ses principales sources. Une autre perspective de recherche consiste à élargir le nombre de paramètres de qualité d'eau pour lesquels la persistance est vérifiée. En effet, les coûts analytiques sont élevés pour mesurer les concentrations de pesticides (et leurs métabolites) ou bien des polluants émergents, et les facteurs déterminants leurs variabilités spatiales sont mal connus et peu étudiés.

Comment les zones sources critiques varient-elles pour un élément donné selon les contextes agricoles, climatiques et géologiques?

Une démarche originale « inductive » a été mise au point pour délimiter les zones sources critiques (CSAs) du C-N-P en se basant sur des concentrations mesurées à l'exutoire de têtes de bassin versant. La méthode mise au point a un vaste spectre d'applications, notamment dans le contexte du développement des paiements pour services environnementaux. La vérification de la méthodologie avec d'autres jeux de données à la fois dans des contextes agricoles, géologiques et climatiques similaires mais aussi dans des contextes très différents permettrait d'appréhender la variabilité des CSAs. Cela pourrait permettre un ciblage de différentes zones du versant pour l'application de mesures agro-environnementales, et

potentiellement guider des réglementations ou des recommandations visant à préserver les écosystèmes aquatiques. L'approche générale de délimitation des CSAs est modulable et permet de tester de nombreuses hypothèses sur les sources de nutriments/polluants et leurs voies de transfert du versant au cours d'eau. Les résultats, obtenus dans ce travail à travers une démarche empirique, peuvent-ils être retrouvés à l'aide d'une modélisation mécanistique des processus de transferts du C-N-P dans les versants ?

La configuration du paysage agricole, très hétérogène entre les têtes de bassin versant, s'homogénéise à une échelle supérieure. Quels sont les facteurs sous-jacents qui expliquent cette observation ?

Au sein d'un bassin versant agricole de méso-échelle apparemment homogène, la forte hétérogénéité des configurations du paysage entre les têtes de bassin versant explique en partie la forte variabilité spatiale des flux de P. Les seuils de variabilité du ratio composition/configuration, observés à 15 km^2 et 50km^2, correspondent dans la zone d'étude aux passages de cours d'eau 2ème ordre au 3ème ordre, et du 3ème ordre au 4ème ordre. Ces seuils sont-ils relativement constants pour différents paysages ? En termes d'ordre ou bien en termes de de surface ? Est-ce la topographie et la structure du réseau hydrographique qui déterminent ces seuils ou bien la construction du paysage agricole ? Des motifs fractals, à l'instar de ceux observés pour la qualité de l'eau, vont-ils émerger si un grand réseau hydrographique est étudié ? L'exploration de ces questions permettrait d'une part de guider les actions de surveillance des cours d'eau et d'autre part de maximiser les services environnementaux attendus d'une évolution des pratiques agricoles.

Références Générales

Abbott BW, Gruau G, Zarnetske JP, Moatar F, Barbe L, Thomas Z, et al. Unexpected spatial stability of water chemistry in headwater stream networks. Ecol Lett 2018; 21: 296-308. doi:10.1111/ele.12897

Agreste. La Bretagne agricole et alimentaire. Synthèse Bretagne 2018; 1

Allan JD. Landscapes and Riverscapes: The Influence of Land Use on Stream Ecosystems. Annual Review of Ecology, Evolution, and Systematics 2004; 35: 257-284. doi:10.1146/annurev.ecolsys.35.120202.110122

Anderson DM, Glibert PM, Burkholder JM. Harmful algal blooms and eutrophication: Nutrient sources, composition, and consequences. Estuaries 2002; 25: 704-726. doi:10.1007/bf02804901

Bende-Michl U, Verburg K, Cresswell HP. High-frequency nutrient monitoring to infer seasonal patterns in catchment source availability, mobilisation and delivery. Environ Monit Assess 2013; 185: 9191-219. doi:10.1007/s10661-013-3246-8

Berman T, Bronk DA. Dissolved organic nitrogen: a dynamic participant in aquatic ecosystems. Aquatic Microbial Ecology 2003; 31: 279-305. doi:10.3354/ame031279

Bieroza MZ, Heathwaite AL, Bechmann M, Kyllmar K, Jordan P. The concentration-discharge slope as a tool for water quality management. Sci Total Environ 2018; 630: 738-749. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.02.256

Bishop K, Buffam I, Erlandsson M, Fölster J, Laudon H, Seibert J, et al. Aqua Incognita: the unknown headwaters. Hydrological Processes 2008; 22: 1239-1242. doi:10.1002/hyp.7049

Boden TA, G. Marland, Andres. RJ. Global, Regional, and National Fossil-Fuel CO2 Emissions. 2011. doi:doi 10.3334/CDIAC/00001_V2011

Bol R, Gruau G, Mellander P-E, Dupas R, Bechmann M, Skarbovik E, et al. Challenges of Reducing Phosphorus Based Water Eutrophication in the Agricultural Landscapes of Northwest Europe. Frontiers in Marine Science 2018; 5. doi:10.3389/fmars.2018.00276

Botter M, Li L, Hartmann J, Burlando P, Fatichi S. Depth of Solute Generation Is a Dominant Control on Concentration-Discharge Relations. Water Resources Research 2020; 56. doi:10.1029/2019wr026695

Campeau A, Bishop K, Nilsson MB, Klemedtsson L, Laudon H, Leith FI, et al. Stable Carbon Isotopes Reveal Soil-Stream DIC Linkages in Contrasting Headwater Catchments. Journal of Geophysical Research: Biogeosciences 2018; 123: 149-167. doi:10.1002/2017jg004083

Campeau A, Wallin MB, Giesler R, Lofgren S, Morth CM, Schiff S, et al. Multiple sources and sinks of dissolved inorganic carbon across Swedish streams, refocusing the lens of stable C isotopes. Sci Rep 2017; 7: 9158. doi:10.1038/s41598-017-09049-9

Carmichael WW, Azevedo SM, An JS, Molica RJ, Jochimsen EM, Lau S, et al. Human fatalities from cyanobacteria: chemical and biological evidence for cyanotoxins. Environ Health Perspect 2001; 109: 663-8. doi:10.1289/ehp.01109663

Carpenter SR, Bennett EM. Reconsideration of the planetary boundary for phosphorus. Environmental Research Letters 2011; 6: 014009. doi:10.1088/1748-9326/6/1/014009

Cassidy R, Jordan P. Limitations of instantaneous water quality sampling in surface-water catchments: Comparison with near-continuous phosphorus time-series data. Journal of Hydrology 2011; 405: 182-193. doi:10.1016/j.jhydrol.2011.05.020

Chen L, Fu B, Zhao W. Source-sink landscape theory and its ecological significance. Frontiers of Biology in China 2008; 3: 131-136. doi:10.1007/s11515-008-0026-x

Conley DJ, Paerl HW, Howarth RW, Boesch DF, Seitzinger SP, Havens KE, et al. Ecology. Controlling eutrophication: nitrogen and phosphorus. Science 2009; 323: 1014-5. doi:10.1126/science.1167755

Cook SC, Housley L, Back JA, King RS. Freshwater eutrophication drives sharp reductions in temporal beta diversity. Ecology 2018; 99: 47-56. doi:10.1002/ecy.2069

Crossman J, Whitehead PG. Bridging gaps across macronutrient cycles. Sci Total Environ 2016; 572: 1447-1448. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.10.117
Daniel Joly, Thierry Brossard, Hervé Cardot, Jean Cavailhes, Mohamed Hilal, Wavresky P. Les types de climats en France, une construction spatiale Cybergeo : European Journal of Geography [En ligne] 2010; Cartographie, Imagerie, SIG, document 501. doi:https://doi.org/10.4000/cybergeo.23155
de Vries W, Kros J, Kroeze C, Seitzinger SP. Assessing planetary and regional nitrogen boundaries related to food security and adverse environmental impacts. Current Opinion in Environmental Sustainability 2013; 5: 392-402. doi:10.1016/j.cosust.2013.07.004
Deemer BR, Harrison JA, Li S, Beaulieu JJ, DelSontro T, Barros N, et al. Greenhouse Gas Emissions from Reservoir Water Surfaces: A New Global Synthesis. BioScience 2016; 66: 949-964. doi:10.1093/biosci/biw117
Diaz RJ, Rosenberg R. Spreading dead zones and consequences for marine ecosystems. Science 2008; 321: 926-9. doi:10.1126/science.1156401
Dodd RJ, Sharpley AN. Conservation practice effectiveness and adoption: unintended consequences and implications for sustainable phosphorus management. Nutrient Cycling in Agroecosystems 2016; 104: 373-392. doi:10.1007/s10705-015-9748-8
Dodds W, Smith V. Nitrogen, phosphorus, and eutrophication in streams. Inland Waters 2016; 6: 155-164. doi:10.5268/iw-6.2.909
Dodds WK, Bouska WW, Eitzmann JL, Pilger TJ, Pitts KL, Riley AJ, et al. Eutrophication of U.S. freshwaters: analysis of potential economic damages. Environ Sci Technol 2009; 43: 12-9. doi:10.1021/es801217q
Downing J. Global abundance and size distribution of streams and rivers. Inland Waters 2012; 2: 229-236. doi:10.5268/iw-2.4.502
Dupas R. et al.Carbon and nutrient export regimes from headwater catchments to downstream reaches. 2017. doi:10.5194/bg-14-4391-2017
Dupas R, Abbott BW, Minaudo C, Fovet O. Distribution of Landscape Units Within Catchments Influences Nutrient Export Dynamics. Frontiers in Environmental Science 2019; 7. doi:10.3389/fenvs.2019.00043
Dupas R, Delmas M, Dorioz J-M, Garnier J, Moatar F, Gascuel-Odoux C. Assessing the impact of agricultural pressures on N and P loads and eutrophication risk. Ecological Indicators 2015a; 48: 396-407. doi:10.1016/j.ecolind.2014.08.007
Dupas R, Ehrhardt S, Musolff A, Fovet O, Durand P. Long-term nitrogen retention and transit time distribution in agricultural catchments in western France. Environmental Research Letters 2020. doi:10.1088/1748-9326/abbe47
Dupas R, Gascuel-Odoux C, Gilliet N, Grimaldi C, Gruau G. Distinct export dynamics for dissolved and particulate phosphorus reveal independent transport mechanisms in an arable headwater catchment. Hydrological Processes 2015b; 29: 3162-3178. doi:10.1002/hyp.10432
Dupas R, Gruau G, Gu S, Humbert G, Jaffrezic A, Gascuel-Odoux C. Groundwater control of biogeochemical processes causing phosphorus release from riparian wetlands. Water Res 2015c; 84: 307-14. doi:10.1016/j.watres.2015.07.048
Dupas R, Minaudo C, Gruau G, Ruiz L, Gascuel-Odoux C. Multidecadal Trajectory of Riverine Nitrogen and Phosphorus Dynamics in Rural Catchments. Water Resources Research 2018. doi:10.1029/2018wr022905
Durand P, Breuer L, Johnes PJ, Billen G, Butturini A, Pinay G, et al. Nitrogen processes in aquatic ecosystems. 2011
Écrepont S. Analyse des effets d'échelle, d'organisation spatiale et de structuration géomorphologique pour la modélisation des débits et de flux hydrochimiques en bassins non jaugés. [thèse de doctorat de l'Université de Rennes I] 2019. url: https://www.theses.fr/2019REN1B007
EPA U. Clean Water Act. United States Environmental Protection Agency 1972; P.L. 95-217. doi:https://www.epa.gov/laws-regulations/summary-clean-water-act

Fanelli RM, Blomquist JD, Hirsch RM. Point sources and agricultural practices control spatial-temporal patterns of orthophosphate in tributaries to Chesapeake Bay. Sci Total Environ 2019; 652: 422-433. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.10.062
FAO. Fertilizers Archive - Nitrogenous Fertilizers - Consumption. 2021a
FAO. Fertilizers Archive - Phosphate fertilizers - Consumption. 2021b
Forman R, Gordon M. Landscape Ecology–John Wiley. New York 1986; 619
Fovet O, Ruiz L, Gruau G, Akkal N, Aquilina L, Busnot S, et al. AgrHyS: An Observatory of Response Times in Agro-Hydro Systems. Vadose Zone Journal 2018; 17: 0. doi:10.2136/vzj2018.04.0066
Frei RJ, Abbott BW, Dupas R, Gu S, Gruau G, Thomas Z, et al. Predicting Nutrient Incontinence in the Anthropocene at Watershed Scales. Frontiers in Environmental Science 2020; 7. doi:10.3389/fenvs.2019.00200
Gascuel-Odoux C, Fovet O, Gruau G, Ruiz L, Merot P. Evolution of scientific questions over 50 years in the Kervidy-Naizin catchment: from catchment hydrology to integrated studies of biogeochemical cycles and agroecosystems in a rural landscape. Cuadernos de Investigación Geográfica 2018; 44: 535. doi:10.18172/cig.3383
Gburek WJ, Sharpley AN. Hydrologic Controls on Phosphorus Loss from Upland Agricultural Watersheds. Journal of Environmental Quality 1998; 27: 267-277. doi:10.2134/jeq1998.00472425002700020005x
Gergel SE. Spatial and non-spatial factors: When do they affect landscape indicators of watershed loading? Landscape Ecology 2005; 20: 177-189. doi:10.1007/s10980-004-2263-y
Glibert PM. Eutrophication, harmful algae and biodiversity - Challenging paradigms in a world of complex nutrient changes. Mar Pollut Bull 2017; 124: 591-606. doi:10.1016/j.marpolbul.2017.04.027
Godsey SE, Kirchner JW, Clow DW. Concentration-discharge relationships reflect chemostatic characteristics of US catchments. Hydrological Processes 2009; 23: 1844-1864. doi:10.1002/hyp.7315
Goyette JO, Bennett EM, Maranger R. Low buffering capacity and slow recovery of anthropogenic phosphorus pollution in watersheds. Nature Geoscience 2018; 11: 921-925. doi:10.1038/s41561-018-0238-x
Gu S, Gruau G, Dupas R, Jeanneau L. Evidence of colloids as important phosphorus carriers in natural soil and stream waters in an agricultural catchment. J Environ Qual 2020; 49: 921-932. doi:10.1002/jeq2.20090
Gu S, Gruau G, Dupas R, Rumpel C, Creme A, Fovet O, et al. Release of dissolved phosphorus from riparian wetlands: Evidence for complex interactions among hydroclimate variability, topography and soil properties. Sci Total Environ 2017; 598: 421-431. doi:10.1016/j.scitotenv.2017.04.028
Gu S, Gruau G, Malique F, Dupas R, Petitjean P, Gascuel-Odoux C. Drying/rewetting cycles stimulate release of colloidal-bound phosphorus in riparian soils. Geoderma 2018; 321: 32-41. doi:10.1016/j.geoderma.2018.01.015
Guillemot S, Fovet O, Gascuel-Odoux C, Gruau G, Casquin A, Curie F, et al. Spatio-temporal controls of C-N-P dynamics across headwater catchments of a temperate agricultural region from public data analysis. Hydrol. Earth Syst. Sci. 2021. doi: 10.5194/hess-25-2491-2021
Habets F, Martin E, Durand Y, Le Moigne P, Quintana-Seguí P, Baillon M, et al. Analysis of Near-Surface Atmospheric Variables: Validation of the SAFRAN Analysis over France. Journal of Applied Meteorology and Climatology 2008; 47: 92-107. doi:10.1175/2007jamc1636.1
Hashemi F, Olesen JE, Hansen AL, Borgesen CD, Dalgaard T. Spatially differentiated strategies for reducing nitrate loads from agriculture in two Danish catchments. J Environ Manage 2018; 208: 77-91. doi:10.1016/j.jenvman.2017.12.001
Haygarth PM, Condron LM, Heathwaite AL, Turner BL, Harris GP. The phosphorus transfer continuum: linking source to impact with an interdisciplinary and multi-scaled approach. Sci Total Environ 2005; 344: 5-14. doi:10.1016/j.scitotenv.2005.02.001

Haygarth PM, Page TJC, Beven KJ, Freer J, Joynes A, Butler P, et al. Scaling up the phosphorus signal from soil hillslopes to headwater catchments. Freshwater Biology 2012; 57: 7-25. doi:10.1111/j.1365-2427.2012.02748.x
Haygarth PM, Sharpley AN. Terminology for Phosphorus Transfer. Journal of Environment Quality 2000; 29: 10. doi:10.2134/jeq2000.00472425002900010002x
Hessen D, Elser J, Sterner R, Urabe J. Ecological stoichiometry: An elementary approach using basic principles. Limnology and Oceanography 2013; 58: 2219-2236. doi:10.4319/lo.2013.58.6.2219
Hillebrand H, Sommer U. Diversity of benthic microalgae in response to colonization time and eutrophication. Aquatic Botany 2000; 67: 221-236. doi:10.1016/s0304-3770(00)00088-7
Howarth R, Paerl HW. Coastal marine eutrophication: Control of both nitrogen and phosphorus is necessary. Proc Natl Acad Sci U S A 2008; 105: E103; author reply E104. doi:10.1073/pnas.0807266106
Humbert G. Déterminisme hydro-climatique de la composition et du transfert des matières organiques dissoutes dans un bassin versant agricole. UMR 1069 SAS UMR INRA / AGROCAMPUS OUEST Sol Agro- et Hydrosystème Spatialisation. PhD. UNIVERSITÉ DE RENNES 1, 2015, pp. 194 p
Humbert G, Jaffrezic A, Fovet O, Gruau G, Durand P. Dry-season length and runoff control annual variability in stream DOC dynamics in a small, shallow groundwater-dominated agricultural watershed. Water Resources Research 2015; 51: 7860-7877. doi:10.1002/2015wr017336
Humbert G, Parr TB, Jeanneau L, Dupas R, Petitjean P, Akkal-Corfini N, et al. Agricultural Practices and Hydrologic Conditions Shape the Temporal Pattern of Soil and Stream Water Dissolved Organic Matter. Ecosystems 2019. doi:10.1007/s10021-019-00471-w
Jacquet S, Briand J-F, Leboulanger C, Avois-Jacquet C, Oberhaus L, Tassin B, et al. The proliferation of the toxic cyanobacterium Planktothrix rubescens following restoration of the largest natural French lake (Lac du Bourget). Harmful Algae 2005; 4: 651-672. doi:10.1016/j.hal.2003.12.006
Jarvie HP, Johnson LT, Sharpley AN, Smith DR, Baker DB, Bruulsema TW, et al. Increased Soluble Phosphorus Loads to Lake Erie: Unintended Consequences of Conservation Practices? J Environ Qual 2017; 46: 123-132. doi:10.2134/jeq2016.07.0248
Jarvie HP, Smith DR, Norton LR, Edwards FK, Bowes MJ, King SM, et al. Phosphorus and nitrogen limitation and impairment of headwater streams relative to rivers in Great Britain: A national perspective on eutrophication. Science of the Total Environment 2018; 621: 849-862. doi:10.1016/j.scitotenv.2017.11.128
Jeppesen E, Søndergaard M, Meerhoff M, Lauridsen TL, Jensen JP. Shallow lake restoration by nutrient loading reduction—some recent findings and challenges ahead. Hydrobiologia 2007; 584: 239-252. doi:10.1007/s10750-007-0596-7
Jordan-Meille L, Rubaek GH, Ehlert PAI, Genot V, Hofman G, Goulding K, et al. An overview of fertilizer-P recommendations in Europe: soil testing, calibration and fertilizer recommendations. Soil Use and Management 2012; 28: 419-435. doi:10.1111/j.1475-2743.2012.00453.x
Kleinman PJA, Fanelli RM, Hirsch RM, Buda AR, Easton ZM, Wainger LA, et al. Phosphorus and the Chesapeake Bay: Lingering Issues and Emerging Concerns for Agriculture. Journal of Environmental Quality 2019; 48: 1191-1203. doi:10.2134/jeq2019.03.0112
Lassaletta L, Billen G, Grizzetti B, Anglade J, Garnier J. 50 year trends in nitrogen use efficiency of world cropping systems: the relationship between yield and nitrogen input to cropland. Environmental Research Letters 2014; 9: 105011. doi:10.1088/1748-9326/9/10/105011
Laura VV, Bert R, Steven B, Pieter DF, Victoria N, Paul P, et al. Ecosystem service delivery of agri-environment measures: A synthesis for hedgerows and grass strips on arable land. Agriculture, Ecosystems & Environment 2017; 244: 32-51. doi:10.1016/j.agee.2017.04.015

Le Moal M, Gascuel-Odoux C, Menesguen A, Souchon Y, Etrillard C, Levain A, et al. Eutrophication: A new wine in an old bottle? Sci Total Environ 2018; 651: 1-11. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.09.139

Le Moal M, Pannard A, Brient L, Richard B, Chorin M, Mineaud E, Wiegand C. Is the Cyanobacterial Bloom Composition Shifting Due to Climate Forcing or Nutrient Changes? Example of a Shallow Eutrophic Reservoir. *Toxins*. 2021; 13(5):351. 10.3390/toxins13050351

Lê S, Josse J, Husson F. FactoMineR: An R Package for Multivariate Analysis. Journal of Statistical Software 2008; 25. doi:10.18637/jss.v025.i01

Lee M, Shevliakova E, Stock CA, Malyshev S, Milly PCD. Prominence of the tropics in the recent rise of global nitrogen pollution. Nat Commun 2019; 10: 1437. doi:10.1038/s41467-019-09468-4

Leibowitz SG, Wigington PJ, Jr., Schofield KA, Alexander LC, Vanderhoof MK, Golden HE. Connectivity of Streams and Wetlands to Downstream Waters: An Integrated Systems Framework. J Am Water Resour Assoc 2018; 54: 298-322. doi:10.1111/1752-1688.12631

Leigh C, Boulton AJ, Courtwright JL, Fritz K, May CL, Walker RH, et al. Ecological research and management of intermittent rivers: an historical review and future directions. Freshwater Biology 2016; 61: 1181-1199. doi:10.1111/fwb.12646

Li L. Watershed Reactive Transport. Reviews in Mineralogy and Geochemistry 2019; 85: 381-418. doi:10.2138/rmg.2018.85.13

Li S, Luo J, Wu D, Jun Xu Y. Carbon and nutrients as indictors of daily fluctuations of pCO2 and CO2 flux in a river draining a rapidly urbanizing area. Ecological Indicators 2020; 109: 105821. doi:10.1016/j.ecolind.2019.105821

Lintern A, Webb JA, Ryu D, Liu S, Bende-Michl U, Waters D, et al. Key factors influencing differences in stream water quality across space. Wiley Interdisciplinary Reviews: Water 2018; 5: e1260. doi:10.1002/wat2.1260

Liu J, Liu X, Wang Y, Li Y, Jiang Y, Fu Y, et al. Landscape composition or configuration: which contributes more to catchment hydrological flows and variations? Landscape Ecology 2020; 35: 1531-1551. doi:10.1007/s10980-020-01035-3

Lloyd CEM, Freer JE, Johnes PJ, Collins AL. Using hysteresis analysis of high-resolution water quality monitoring data, including uncertainty, to infer controls on nutrient and sediment transfer in catchments. Sci Total Environ 2016; 543: 388-404. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.11.028

Maranger R, Jones SE, Cotner JB. Stoichiometry of carbon, nitrogen, and phosphorus through the freshwater pipe. Limnology and Oceanography Letters 2018; 3: 89-101. doi:10.1002/lol2.10080

Matsumoto K, Minami H, Uyama Y, Uematsu M. Size partitioning of particulate inorganic nitrogen species between the fine and coarse mode ranges and its implication to their deposition on the surface ocean. Atmospheric Environment 2009; 43: 4259-4265. doi:10.1016/j.atmosenv.2009.06.014

McDonald S, Bishop AG, Prenzler PD, Robards K. Analytical chemistry of freshwater humic substances. Analytica Chimica Acta 2004; 527: 105-124. doi:10.1016/j.aca.2004.10.011

McGarigal K, Marks BJ. FRAGSTATS: spatial pattern analysis program for quantifying landscape structure. 351, 1995.10.2737/PNW-GTR-351

Mellander PE, Jordan P, Bechmann M, Fovet O, Shore MM, McDonald NT, et al. Integrated climate-chemical indicators of diffuse pollution from land to water. Sci Rep 2018; 8: 944. doi:10.1038/s41598-018-19143-1

Minaudo C, Dupas R, Gascuel-Odoux C, Roubeix V, Danis PA, Moatar F. Seasonal and event-based concentration-discharge relationships to identify catchment controls on nutrient export regimes. Advances in Water Resources 2019; 131: 11. doi:10.1016/j.advwatres.2019.103379

Minaudo C, Meybeck M, Moatar F, Gassama N, Curie F. Eutrophication mitigation in rivers: 30 years of trends in spatial and seasonal patterns of biogeochemistry of the Loire River (1980–2012). Biogeosciences 2015; 12: 2549-2563. doi:10.5194/bg-12-2549-2015

Moatar F, Abbott BW, Minaudo C, Curie F, Pinay G. Elemental properties, hydrology, and biology interact to shape concentration-discharge curves for carbon, nutrients, sediment, and major ions. Water Resources Research 2017; 53: 1270-1287. doi:10.1002/2016wr019635

Moatar F, Floury M, Gold AJ, Meybeck M, Renard B, Ferréol M, et al. Stream Solutes and Particulates Export Regimes: A New Framework to Optimize Their Monitoring. Frontiers in Ecology and Evolution 2020; 7. doi:10.3389/fevo.2019.00516

Molénat J, Durand P, Gascuel-Odoux C, Davy P, Gruau G. Mechanisms of nitrate transfer from soil to stream in an agricultural watershed of French Brittany. Water, Air, and Soil Pollution 2002; 133: 161-183. doi:10.1023/A:1012903626192

Morel B, Durand P, Jaffrezic A, Gruau G, Molenat J. Sources of dissolved organic carbon during stormflow in a headwater agricultural catchment. Hydrological Processes 2009; 23: 2888-2901. doi:10.1002/hyp.7379

Murphy J, Riley JP. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. Analytica Chimica Acta 1962; 27: 31-36. doi:10.1016/s0003-2670(00)88444-5

Musolff A, Fleckenstein JH, Rao PSC, Jawitz JW. Emergent archetype patterns of coupled hydrologic and biogeochemical responses in catchments. Geophysical Research Letters 2017; 44: 4143-4151. doi:10.1002/2017gl072630

NOAA. Atmospheric CO2 at Mauna Loa Observatory, 2020.https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/mlo.html

ODEM. Apports de phosphore et proliférations de cyanobactéries dans le Lac au Duc (Morbihan), 2012, pp. 191

Paerl HW. Controlling cyanobacterial harmful blooms in freshwater ecosystems. Microb Biotechnol 2017; 10: 1106-1110. doi:10.1111/1751-7915.12725

Paerl HW, Paul VJ. Climate change: links to global expansion of harmful cyanobacteria. Water Res 2012; 46: 1349-63. doi:10.1016/j.watres.2011.08.002

Page T, Haygarth PM, Beven KJ, Joynes A, Butler T, Keeler C, et al. Spatial variability of soil phosphorus in relation to the topographic index and critical source areas: sampling for assessing risk to water quality. J Environ Qual 2005; 34: 2263-77. doi:10.2134/jeq2004.0398

Peterson EE, Sheldon F, Darnell R, Bunn SE, Harch BD. A comparison of spatially explicit landscape representation methods and their relationship to stream condition. Freshwater Biology 2011; 56: 590-610. doi:10.1111/j.1365-2427.2010.02507.x

Pinay G, Gascuel C, Menesguen A, Souchon Y, Le Moal M, Levain A, et al. L'eutrophisation : manifestations, causes, conséquences et prédictibilité. Synthèse de l'Expertise scientifique collective CNRS - Ifremer - INRA - Irstea, 2017

Pionke HB, Gburek WJ, Sharpley AN. Critical source area controls on water quality in an agricultural watershed located in the Chesapeake Basin. Ecological Engineering 2000; 14: 325-335. doi:10.1016/s0925-8574(99)00059-2

Plont S, O'Donnell BM, Gallagher MT, Hotchkiss ER. Linking carbon and nitrogen spiraling in streams. Freshwater Science 2020: 000-000. doi:10.1086/707810

Powers SM, Bruulsema TW, Burt TP, Chan NI, Elser JJ, Haygarth PM, et al. Long-term accumulation and transport of anthropogenic phosphorus in three river basins. Nature Geoscience 2016; 9: 353-356. doi:10.1038/ngeo2693

Pretty JN, Mason CF, Nedwell DB, Hine RE, Leaf S, Dils R. Environmental costs of freshwater eutrophication in England and Wales. Environ Sci Technol 2003; 37: 201-8. doi:10.1021/es020793k

Pringle CM. Hydrologic Connectivity and the Management of Biological Reserves: A Global Perspective. Ecological Applications 2001; 11: 981. doi:10.1890/1051-0761(2001)011[0981:hcatmo]2.0.co;2

Pulliam HR. Sources, Sinks, and Population Regulation. The American Naturalist 1988; 132: 652-661
Raymond PA, Hamilton SK. Anthropogenic influences on riverine fluxes of dissolved inorganic carbon to the oceans. Limnology and Oceanography Letters 2018; 3: 143-155. doi:10.1002/lol2.10069
Raymond PA, Hartmann J, Lauerwald R, Sobek S, McDonald C, Hoover M, et al. Global carbon dioxide emissions from inland waters. Nature 2013; 503: 355-9. doi:10.1038/nature12760
Reitsema RE, Meire P, Schoelynck J. The Future of Freshwater Macrophytes in a Changing World: Dissolved Organic Carbon Quantity and Quality and Its Interactions With Macrophytes. Front Plant Sci 2018; 9: 629. doi:10.3389/fpls.2018.00629
Rosemond AD, Benstead JP, Bumpers PM, Gulis V, Kominoski JS, Manning DW, et al. Freshwater ecology. Experimental nutrient additions accelerate terrestrial carbon loss from stream ecosystems. Science 2015; 347: 1142-5. doi:10.1126/science.aaa1958
Sachse A, Henrion R, Gelbrecht J, Steinberg CEW. Classification of dissolved organic carbon (DOC) in river systems: Influence of catchment characteristics and autochthonous processes. Organic Geochemistry 2005; 36: 923-935. doi:10.1016/j.orggeochem.2004.12.008
Schindler DW. The dilemma of controlling cultural eutrophication of lakes. Proc Biol Sci 2012; 279: 4322-33. doi:10.1098/rspb.2012.1032
Schindler DW, Carpenter SR, Chapra SC, Hecky RE, Orihel DM. Reducing Phosphorus to Curb Lake Eutrophication is a Success. Environ Sci Technol 2016; 50: 8923-9. doi:10.1021/acs.est.6b02204
Seitzinger SP, Harrison JA, Dumont E, Beusen AHW, Bouwman AF. Sources and delivery of carbon, nitrogen, and phosphorus to the coastal zone: An overview of Global Nutrient Export from Watersheds (NEWS) models and their application. Global Biogeochemical Cycles 2005; 19: n/a-n/a. doi:10.1029/2005gb002606
Shatwell T, Köhler J. Decreased nitrogen loading controls summer cyanobacterial blooms without promoting nitrogen-fixing taxa: Long-term response of a shallow lake. Limnology and Oceanography 2018; 64. doi:10.1002/lno.11002
Spinoni J, Vogt JV, Naumann G, Barbosa P, Dosio A. Will drought events become more frequent and severe in Europe? International Journal of Climatology 2018; 38: 1718-1736. doi:10.1002/joc.5291
Stamm C, Jarvie HP, Scott T. What's more important for managing phosphorus: loads, concentrations or both? Environ Sci Technol 2014; 48: 23-4. doi:10.1021/es405148c
Staponites LR, Bartak V, Bily M, Simon OP. Performance of landscape composition metrics for predicting water quality in headwater catchments. Sci Rep 2019; 9: 14405. doi:10.1038/s41598-019-50895-6
Steffen MM, Belisle BS, Watson SB, Boyer GL, Wilhelm SW. Status, causes and controls of cyanobacterial blooms in Lake Erie. Journal of Great Lakes Research 2014; 40: 215-225. doi:10.1016/j.jglr.2013.12.012
Steffen W, Richardson K, Rockstrom J, Cornell SE, Fetzer I, Bennett EM, et al. Sustainability. Planetary boundaries: guiding human development on a changing planet. Science 2015; 347: 1259855. doi:10.1126/science.1259855
Strahler AN. Quantitative analysis of watershed geomorphology. Transactions, American Geophysical Union 1957; 38: 913. doi:10.1029/TR038i006p00913
Strohmenger L, Fovet O, Akkal-Corfini N, Dupas R, Durand P, Faucheux M, et al. Multitemporal Relationships Between the Hydroclimate and Exports of Carbon, Nitrogen, and Phosphorus in a Small Agricultural Watershed. Water Resources Research 2020; 56. doi:10.1029/2019wr026323
Strokal M, Ma L, Bai Z, Luan S, Kroeze C, Oenema O, et al. Alarming nutrient pollution of Chinese rivers as a result of agricultural transitions. Environmental Research Letters 2016; 11: 024014. doi:10.1088/1748-9326/11/2/024014

Stutter MI, Graeber D, Evans CD, Wade AJ, Withers PJA. Balancing macronutrient stoichiometry to alleviate eutrophication. Sci Total Environ 2018; 634: 439-447. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.03.298

Tarboton DG, Bras, RL, Rodriguez-Iturbe, I. The fractal nature of river networks. Water Resources Research 1988, 54: 1317-1322. doi: 10.1029/WR024i008p01317

Temnerud J, Bishop K. Spatial variation of streamwater chemistry in two Swedish boreal catchments: implications for environmental assessment. Environ Sci Technol 2005; 39: 1463-9. doi:10.1021/es040045q

Thomas IA, Mellander PE, Murphy PNC, Fenton O, Shine O, Djodjic F, et al. A sub-field scale critical source area index for legacy phosphorus management using high resolution data. Agriculture, Ecosystems & Environment 2016a; 233: 238-252. doi:10.1016/j.agee.2016.09.012

Thomas Z, Abbott BW. Hedgerows reduce nitrate flux at hillslope and catchment scales via root uptake and secondary effects. J Contam Hydrol 2018; 215: 51-61. doi:10.1016/j.jconhyd.2018.07.002

Thomas Z, Abbott BW, Troccaz O, Baudry J, Pinay G. Proximate and ultimate controls on carbon and nutrient dynamics of small agricultural catchments. Biogeosciences 2016b; 13: 1863-1875. doi:10.5194/bg-13-1863-2016

USGS. Mineral commodity summaries 2020. U.S. Geological Survey 2020; : 200. doi:https://doi.org/10.3133/mcs2020

van der Struijk LF, Kroeze C. Future trends in nutrient export to the coastal waters of South America: Implications for occurrence of eutrophication. Global Biogeochemical Cycles 2010; 24: n/a-n/a. doi:10.1029/2009gb003572

Van Moorleghem C, De Schutter N, Smolders E, Merckx R. The bioavailability of colloidal and dissolved organic phosphorus to the alga Pseudokirchneriella subcapitata in relation to analytical phosphorus measurements. Hydrobiologia 2013; 709: 41-53. doi:10.1007/s10750-013-1442-8

Voss M, Wannicke N, Deutsch B, Bronk D, Sipler R, Purvaja R, et al. Internal Cycling of Nitrogen and Nitrogen Transformations. 2011: 231-259. doi:10.1016/b978-0-12-374711-2.00508-8

Wen H, Perdrial J, Abbott BW, Bernal S, Dupas R, Godsey SE, et al. Temperature controls production but hydrology regulates export of dissolved organic carbon at the catchment scale. Hydrology and Earth System Sciences 2020; 24: 945-966. doi:10.5194/hess-24-945-2020

Werner BJ, Musolff A, Lechtenfeld OJ, de Rooij GH, Oosterwoud MR, Fleckenstein JH. High-frequency measurements explain quantity and quality of dissolved organic carbon mobilization in a headwater catchment. Biogeosciences 2019; 16: 4497-4516. doi:10.5194/bg-16-4497-2019

WFD. DIRECTIVE 2000/60/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy'' or, in short, the EU Water Framework Directive. Official Journal of the European Communities 2000; L 327: 1-72. doi:https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/ff6b28fe-b407-4164-8106-366d2bc02343

Wiens JA. Riverine landscapes: taking landscape ecology into the water. Freshwater Biology 2002; 47: 501-515. doi:10.1046/j.1365-2427.2002.00887.x

Withers PJA, Haygarth PM. Agriculture, phosphorus and eutrophication: a European perspective. Soil Use and Management 2007; 23: 1-4. doi:10.1111/j.1475-2743.2007.00116.x

Xiao R, Wang G, Zhang Q, Zhang Z. Multi-scale analysis of relationship between landscape pattern and urban river water quality in different seasons. Sci Rep 2016; 6: 25250. doi:10.1038/srep25250

Xu T, Moore IT, Gallant JC. Fractals, fractal dimensions and landscapes — a review. Geomorphology 1993; 8(4): 245-262. doi: 10.1016/0169-555X(93)90022-T.

Xu E, Zhang H. A model for integrated spatial land use characteristics linking to surface nutrient concentration. International Journal of Digital Earth 2017; 11: 1064-1084. doi:10.1080/17538947.2017.1373868

Yates AG, Brua RB, Corriveau J, Culp JM, Chambers PA. Seasonally Driven Variation in Spatial Relationships between Agricultural Land Use and in-Stream Nutrient Concentrations. River Research and Applications 2014; 30: 476-493. doi:10.1002/rra.2646

Ye NH, Zhang XW, Mao YZ, Liang CW, Xu D, Zou J, et al. 'Green tides' are overwhelming the coastline of our blue planet: taking the world's largest example. Ecological Research 2011; 26: 477-485. doi:10.1007/s11284-011-0821-8

Zhi W, Li L, Dong W, Brown W, Kaye J, Steefel C, et al. Distinct Source Water Chemistry Shapes Contrasting Concentration-Discharge Patterns. Water Resources Research 2019. doi:10.1029/2018wr024257