



HAL
open science

Transfert de carbone organique des tourbières vers les eaux de surfaces : quantification, identification des mécanismes de contrôles et détermination de l'influence des activités anthropiques locales

Thomas Rosset

► To cite this version:

Thomas Rosset. Transfert de carbone organique des tourbières vers les eaux de surfaces : quantification, identification des mécanismes de contrôles et détermination de l'influence des activités anthropiques locales. Sciences agricoles. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2019. Français. NNT : 2019INPT0103 . tel-04169618

HAL Id: tel-04169618

<https://theses.hal.science/tel-04169618>

Submitted on 24 Jul 2023

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.



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (Toulouse INP)

Discipline ou spécialité :

Ecologie Fonctionnelle

Présentée et soutenue par :

M. THOMAS ROSSET

le vendredi 15 novembre 2019

Titre :

Transfert de carbone organique des tourbières vers les eaux de surfaces.
Quantification, identification des mécanismes de contrôles et détermination
de l'influence des activités anthropiques locales.

Ecole doctorale :

Sciences de l'Univers de l'Environnement et de l'Espace (SDU2E)

Unité de recherche :

Laboratoire Ecologie Fonctionnelle et Environnement (ECOLAB)

Directeur(s) de Thèse :

M. GAËL LE ROUX

MME LAURE GANDOIS

Rapporteurs :

M. JEROME POULENARD, UNIVERSITE DE SAVOIE CHAMBERY-ANNECY

Mme CHRISTELLE BATIOT-GUILHE, UNIVERSITE DE MONTPELLIER

Membre(s) du jury :

M. OLIVIER RIBOLZI, Institut de Recherche pour le dev, Président

M. GAËL LE ROUX, CNRS TOULOUSE, Membre

Mme LAURE GANDOIS, CNRS TOULOUSE, Membre

M. SEBASTIEN GOGO, UNIVERSITE D'ORLEANS, Membre

M. STEPHANE BINET, UNIVERSITE D'ORLEANS, Invité

Remerciements

A Toulouse,

Le dix-huit septembre de l'an deux mille dix-neuf

Très chère thèse,

J'espère que tu te portes bien, que tes lignes sont impactantes et que tes paragraphes sont emplis de curiosités scientifiques.

Après plus de trois années de travail main dans la main, dans quelques heures tu partiras voguer vers les contrées de l'examen et des publications. On en aura bavé tous les deux et ce n'est pas le nombre d'heures de sommeil des deux derniers jours, que je peux compter sur une main, qui en diront le contraire, mais c'était quand même du bon temps cette période 2016-2019. Un bon temps bourré de science et de fraîcheur pyrénéenne qui repose sur ce que l'on appelle dans le jargon managérial : des ressources humaines, que sous d'autres horizons plus fraternels on appellerait : collègues ou camarades et qu'il est bon de mettre à l'honneur dès à présent dans un de tes chapitres.

Ainsi je souhaite adresser un merci avec un grand -M- à :

Laure et Stéphane, mes directeurs, qui m'ont accordé leur confiance depuis mes premières heures à Ecolab en 2015 et qui ont accompagné, soutenu, corrigé, re-corrigé, laissé vivre et conforté inlassablement mes travaux de recherche des premiers aux derniers jours de cette thèse.

Gaël et Didier, pour avoir soutenu mes travaux administrativement, financièrement et scientifiquement.

Michelle, pour sa participation active dans le suivi de cette thèse même depuis Montréal et les tourbières du Nord Québec.

L'ensemble des membres du jury, à savoir Olivier Ribolzi, Sébastien Gogo et plus particulièrement aux deux rapporteurs de ce manuscrit : Christelle Batiot-Guilhe et Jérôme Poulenard.

Roman pour avoir illuminé ma conscience d'humain, potentiellement chercheur, dans, pour et avec son environnement.

La DREAM TEAM ! Opérationnelle sur le terrain ou au laboratoire, disponible 24/7 que ce soit dans les congères de Bernadouze ou au milieu des troupeaux du col d'Ech. Leurs apports à ces travaux de thèse en terme de données collectées, de maintenance, de préparation d'analyse, de rigueur et de bonne humeur sont incommensurables. Alors faites du bruit pour Pilar et Thierry !

Virginie, Marie-José, Frédéric, Didier, Wendy, Jean-Louis, Annick, Cyril, Guirec, Pascal, Simon, Jean-Marcet l'ensemble du personnel des laboratoires de Toulouse qui ont participé à la préparation, la compilation et l'analyse des échantillons ainsi qu'à l'instrumentation et à la maintenance des appareils disposés sur le terrain.

Emilie pour son aide précieuse quant à la gestion du nombre gigantesque de données acquises durant cettethèse. Gigantesque caractérise aussi sa contribution au développement des outils informatiques et cartographiques couramment utilisé dans ce projet.

*Query= Select * from data.personne where merci.size>gigaoctet => Result= Emilie.*

François et Ariane pour leurs conseils et leur contribution très significative dans les travaux statistiques de cette thèse.

Bernard, Edouard, Guilhem et Lionel pour leur disponibilité, leurs coups de mains et l'accessibilité au site du col d'Ech.

Clément, Marilen, Chuxian, Roxelane, Vivien, Juan, Théo, Steve, Deonie, Eva, Marine, Diane, Quentin, Clarisse, Eva, Jeremy, Pankyes, Columba, Xi, Xinda, Alpha, Amine et les autres membres du laboratoire avec qui j'ai pu partager les fameux quiche-frites veggies du lundi midi, des collations avec ou sans malt et surtout un paquet de bon temps.

L'amicale du Pouset qui se reconnaîtra dans toute sa largeur de colocataires, de potes, de pandas, d'inuits, de nouveaux nés pour m'avoir assisté sur ce défi de 1095 jours sur la logistique d'alimentation, de repos, de divertissements. Je ne saurai toujours vous pas répondre si nous allons loin en marchant longtemps, mais y aller en groupe restera toujours beaucoup plus intéressant.

Mes parents pour le support technique et émotionnel tout au long de ce périple de recherche et surtout pour m'avoir transmis l'amour du plein air. Une dédicace spéciale à ma mère pour les nombreuses heures qu'elle a passée entre DOC et POC lors de la relecture de ce manuscrit.

Solène pour sa compréhension, son soutien sans faille et pour ce qu'elle est tout simplement : une personne formidable

Très chère thèse,

C'est finalement toi que je remercie pour toutes les rencontres que tu m'a permis de faire.

Je te souhaite bons vents !

*« Merci à toi oh mon frère,
Merci à vous les tourbières ... »*

Thomas

Table des matières

Remerciements	3
Table des matières.....	5
Liste des figures	9
Liste des tables.....	14
Liste des abréviations et acronymes.....	16
Résumé	17
Abstract.....	18
Avant-propos	19
Contexte programmatique	20
Collaboration.....	20
Valorisation.....	21
Chapitre 1 Introduction.....	22
1.1 Le carbone organique dans les eaux de surface.....	23
1.2 Les tourbières, des milieux humides et riches en matière organique	25
1.3 Répartition des tourbières dans le monde et en France métropolitaine.....	27
1.4 Cycle du carbone dans les tourbières.....	28
1.5 Impact de l’homme sur le bilan carbone des tourbières	29
1.6 Quantification des flux de carbone organique dans les eaux de surface	30
1.7 Contexte d’étude et questions scientifiques	31
1.8 Structure du document.....	31
Chapitre 2 Contexte expérimental	33
2.1 Sites d’étude.....	34
2.1.1 Tourbière de Bernadouze	34
2.1.2 Tourbière du Col d’Ech.....	37
2.2 Matériel et méthodes.....	39
2.2.1 Sorties de terrain.....	39
2.2.2 Instrumentation du site de Bernadouze	40
2.2.3 Instrumentation du site du col d’Ech	41
2.2.4 Sondes multi paramètres	42
2.2.5 Suivi météorologique.....	45
2.2.6 Suivi piézométrique	47
2.2.7 Suivi hydrologique	49
2.2.8 Suivi Biogéochimique	55
2.2.9 Gestion des données.....	63
2.2.10 Traitement des données	66

2.3 Activités anthropiques.....	72
2.3.1 La coupe forestière sur le site de Bernadouze	72
2.3.2 Le brulis de surface sur le site d'Ech	73
2.3.3 Méthodes de comparaison pre –post perturbations	74
Chapitre 3 Quantification des exports de carbone organique à l'exutoire de deux tourbières de montagne.....	76
Structure	77
Résumé	77
3.1 Peatland contribution to stream organic carbon exports from a montane watershed	79
Key Points.....	79
Abstract	79
Plain Language Summary.....	79
3.1.1 Introduction.....	80
3.1.2 Study Site	81
3.1.3 Materials and methods.....	83
3.1.4 Results.....	87
3.1.5 Discussion.....	94
3.1.6 Conclusion.....	98
3.1.7 Appendix.....	98
3.2 Annual variability of the DOC export from two Pyrenean peatlands.....	99
Chapitre 4 Identification des mécanismes de contrôles évènementiels et saisonniers de la concentration de carbone organique dissous à l'exutoire des tourbières de montagne	101
Structure	102
Résumé	102
4.1 Drivers of seasonal and event scale DOC dynamics at the outlet of mountainous peatlands revealed by high frequency monitoring.....	104
Key points.....	104
Abstract	104
4.1.1 Introduction.....	105
4.1.2 Study sites	106
4.1.3 Material and methods.....	107
4.1.4 Results.....	113
4.1.5 Discussion.....	120
4.1.6 Conclusion.....	124
4.1.7 Appendix.....	125
Chapitre 5 Influence des activités anthropiques locales sur les exports de carbone organique à l'exutoire des tourbières de montagne. Conceptualisation et cas d'études.....	126
Structure	127

Résumé	127
5.1 Influence of anthropogenic activities on dissolved organic carbon exports from peatlands in mountainous watersheds: conceptual framework	128
5.1.1 Introduction.....	128
5.1.2 Conceptualization.....	129
5.1.3 DOC exports from mountainous peatlands non impacted by local human activities .	129
5.1.4 Impact of anthropogenic activities on DOC exports from peatlands: conceptualization	135
5.1.5 Conclusion.....	137
5.2 Influence of anthropogenic activities on stream organic carbon exports from peatlands in mountainous watersheds: study cases.....	139
5.2.1 Introduction.....	139
5.2.2 Material and methods.....	139
5.2.3 Results and discussion	139
5.3 Conclusion	153
Chapitre 6 Synthèse mondiale des exports de carbone organique dissous à l'exutoire des tourbières Mécanismes de contrôles globaux en conditions naturelles et anthropisées.....	155
Structure	156
Résumé	156
6.1 Impact of local human activities on dissolved organic carbon export from peatlands - a global review.....	157
6.1.1 Introduction.....	157
6.1.2 Methodology.....	157
6.1.3 Results and discussion	158
6.1.4 Conclusion.....	162
Chapitre 7 Discussion générale.....	163
7.1 Méthodes : contraintes, avancées et perspectives	164
7.1.1 Contraintes montagnardes.....	164
7.1.2 Haute fréquence.....	165
7.1.3 Variabilité temporelle des concentrations de COD	165
7.1.4 Evaluation des calibrations biogéochimiques.....	167
7.1.5 Evaluation des modèles hydrologiques	168
7.2 Export de matière organique des tourbières de montagne	170
7.2.1 Similarités et divergences avec les tourbières de plaines.....	170
7.2.2 Implications des exports de carbone organique dans le bilan carbone des tourbières de montagne.....	170
7.2.3 Influence des exports de carbone organique en aval des tourbières de montagne	171
7.2.4 Contribution des tourbières dans le transfert de carbone organique vers les eaux de surface.....	172

7.3 Influences anthropiques sur les exports de carbone organique	174
7.3.1 Spécificités des influences anthropiques locales	174
7.3.2 Sensibilité des tourbières aux activités anthropiques	176
7.3.3 Restauration des tourbières	177
Chapitre 8 Conclusion	178
Bibliographie.....	181

Liste des figures

Figure 1 Cycle du carbone global issu du 5e rapport du GIEC (Stocker, 2014). Les chiffres représentent les réservoirs de carbone en Pétagrammes. Les chiffres et flèches noires indiquent les estimations pré-industrielle (< 1750.av. JC) des flux et réservoirs. Les chiffres et flèches rouge représentent les flux moyens attribués aux activités humaines sur la période 2000-2009.	23
Figure 2 Vue schématique du rôle des eaux de surface dans le cycle du carbone à l'échelle globale Schéma adapté de (Cole et al., 2007), mis à jour avec les données de Drake et al., (2018) et Li et al., (2017). L'unité des valeurs de flux mentionnées est le pétagramme de carbone. Les chiffres en noir correspondent aux flux de carbone totaux (organique + inorganique), les chiffres en jaune correspondent aux flux de carbone organique.	24
Figure 3 a) Exports de carbone organique en fonction du pourcentage de couverture des zones humides dans les bassins versants considérés. Graphique extrait et traduit de Laudon et al., (2004) b) Relations entre tourbières et zones humides. Les tourbières sont des écosystèmes dont les horizons de tourbe en surface dépassent 30 cm de profondeur. Les tourbières actives sont des écosystèmes qui accumulent actuellement de la tourbe grâce à la saturation en eau de leur sol. Cette dernière caractéristique définit les zones humides qui par conséquent regroupent la partie des tourbières mondiale dont les sols restent saturés. Graphique adapté de (Joosten and Clarke, 2002)	25
Figure 4 Répartition mondiale des tourbières. Carte éditée par Xu et al., (2018) à partir du projet de collecte de données internationales PEATMAP.	27
Figure 5 Évolution plurimillénaire d'un lac glaciaire vers une tourbière bombée de montagne. Schéma adapté de Manneville (2016) et Overbeck (1975)	28
Figure 6 Composition du cycle du carbone dans les tourbières. Schéma adapté de Holden (2005)	29
Figure 7 Variations temporelles et spatiales des paramètres contrôlant les concentrations de carbone organique fluvial dans les eaux de surface. Table extraite des travaux de (Clark et al., 2010)	30
Figure 8 Localisation des sites d'études dans le massif Pyrénéen	34
Figure 9 Le site de Bernadouze a) Carte topographique de la vallée de Suc et Sentenac (pointillés bleus) comprenant la tourbière de Bernadouze (aire rouge). Le bassin versant associé à l'exutoire de la tourbière est coloré du Wur en bleu b) Photographie de la tourbière de Bernadouze depuis le versant Sud du Pic des Trois seigneurs (© D. Galop)	36
Figure 10 Le site du col d'Ech a) Carte topographique de la vallée de Batsurguère (pointillés bleus) comprenant la tourbière du col d'Ech (aire rouge). Le bassin versant associé à l'exutoire de la tourbière est surfacé en bleu. b) Photographie de la tourbière du col d'Ech depuis le sommet du Mont Cossaout	38
Figure 11 Sorties de terrain sur les sites d'étude. Frise chronologique répertoriant l'ensemble des sorties de terrain auxquelles j'ai pu participer durant ces trois années de doctorat. La coupe forestière dans le bassin versant de Bernadouze ainsi que le brulis sur la tourbière du col d'Ech sont décrits en section n°3 de ce chapitre	39
Figure 12 Instrumentation et points de prélèvements sur la tourbière de Bernadouze	40
Figure 13 Instrumentation et points de prélèvements sur la tourbière du col d'Ech	41
Figure 14 Sonde multi-paramètres de mesure hydrologiques et biogéochimiques à haute fréquence (© L. Boithias)	42
Figure 15 Matrice d'émission/excitation de fluorescence d'un échantillon d'eau prélevé sur le site de Bernadouze.. L'intervalle de mesure (encadré noir) correspond au pic C de fluorescence caractérisant les composés humiques de la matière organique,	44
Figure 16 Station météorologique de Bernadouze – © Schéma Pascal Fanise, CESBIO 2014	45

Figure 17 Correction du niveau piézométrique dans les tourbières. Suivi de la distance sol obturateur et de l'altitude de l'obturateur d'un piézomètre : a) stabilisé c) non stabilisé. B) Schéma d'un piézomètre et des différentes distances permettant de connaître le niveau de la nappe phréatique à partir d'une sonde de pression immergée dans le piézomètre (i.e. $N=P-D$).....	48
Figure 18 Comparaison des corrections de niveau piézométrique pour un piézomètre instable.	48
Figure 19 Seuil de mesure à l'exutoire de Bernadouze. Largeur $L=2.10$ m, hauteur de la contraction latérale $h=0.05$ m, largeur de la contraction latérale= 0.24 m.....	49
Figure 20 Courbe de tarage: à l'exutoire de Bernadouze.....	50
Figure 21 Bilans hydrologiques associés aux exutoires des tourbières de Bernadouze et Ech de 2015 à 2018. A Ech les valeurs d'ET de 2017 et 2018 correspondent à la moyenne des valeurs observées en 2015 et 2016. Le débit annuel de 2017 à Ech a été complété en complétant les données manquantes de débit par le débit moyen observé depuis l'installation de la sonde.	52
Figure 22 Schéma des structures géologiques granitiques (gris) et calcaires (ocre) de la faille Nord Pyrénéenne (pointillés rouges) dans la vallée de Suc et Sentenac. Le point Ber 1 correspond à une perte hydrologique localisée sur le flanc occidental de la tourbière de Bernadouze. Le traçage hydrologique à la fluorescéine opéré en Novembre 2017 dans la perte de Ber1 a permis de mettre en évidence que cette perte alimente un réseau de sources 3.5 km en aval en rive droite du ruisseau de Suc au niveau du pont du Tartaras. La ligne pointillée correspond à la limite du bassin versant hydrogéologique des Neuf Fontaines qui draine la partie ouest du massif calcaire du Mont Ceint	54
Figure 23 Correction des mesures de fDOM pour les hautes valeurs d'absorbances sur le site du col d'Ech. a) Modèle linéaire entre l'absorbance à 254 nm et la fDOM établi pour des valeurs d'absorbance inférieures à $UV_{254}<0,6$ cm^{-1} . Mise en évidence des points de fDOM atténuée par une forte absorbance (points encerclés) et du seuil de fDOM pour une absorbance $UV_{254}=0.6$ cm^{-1} b) Modèle linéaire de calibration entre la fDOM et la concentration en COD établi pour des valeurs de fDOM non perturbée, inférieure à fDOM seuil. Estimation des valeurs de fDOM potentielle pour les mesures de COD établie à une absorbance supérieure à $UV>0,6$ cm^{-1} selon le modèle de calibration précédent (point encerclés). c) Modèle linéaire utilisé pour corriger les données supérieures à fDOM seuil. Le modèle est défini entre la valeur de fDOM_seuil et le point moyen de fDOM (fDOM moy) dans le plan fDOM observée et fDOM potentielle. Afin de respecter une continuité dans la correction des mesures le modèle est établi pour que $f(fDOM_seuil) = fDOM_seuil$	59
Figure 24 Calibrations de la concentration de COD en fonction de la fDOM à a) la source des Chasseurs et b) à l'exutoire du site de Bernadouze et c) à l'exutoire du site du col d'Ech. Les couleurs différencient des périodes d'échantillonnage (crues= isco vs manuel= basses eaux).	61
Figure 25 Calibrations de la concentration de COP en fonction du logarithme népérien de la turbidité à l'exutoire du site de a) Bernadouze et b) du col d'Ech. Les couleurs des points font référence à différents évènements de crue lors desquels le COP a été échantillonné.	62
Figure 26 Modèle Logique de Données (MLD) de la base de donnée OHM HydroTourbe. Une table relationnelle est défini par un attribut « clef primaire » ((PK) encadré en sommet de table) garantissant l'unicité des éléments intégrés dans la table. Les relations d'une table sont définies par l'intégration dans cette dernière d'attributs « clefs secondaire » (FK) référençant la clef primaire des tables associées. Tout attribut est défini selon un type (exemple : réel (REAL), entier (INTEGER), chaîne de caractère (VARCHAR), date (TIMESTAMP)) et peut être contraint (ex : Température de l'eau<100).....	65
Figure 27 Séparation d'hydrogramme <i>via</i> le logiciel MRCTools v3.0. (Posavec et al., 2017). Les coefficients permettant la séparation d'hydrogramme (McDonnell, 2009) à Ber3 sont calculés en s'appuyant sur une modélisation exponentielle de la courbe de récession de débit.	66
Figure 28 Schématisation de l'algorithme de séparation d'hydrogramme.....	67
Figure 29 Séquençage des pics de DOC sur une partie de la série temporelle de Bernadouze. Chaque maximum local (point rouge) est numéroté puis intégré dans un intervalle (colorisé) délimité par les minimas locaux encadrant le maximum considéré.	68

Figure 30 Carte 3d du bassin versant topographique associé à l'exutoire de la tourbière de Bernadouze. Les sous-bassins versants (gris) alimentant la tourbière (orange) sont numérotés de 1 à 6 La source de Chasseurs et l'exutoire de la tourbière sont respectivement repérés par les points vert et rouge. 69

Figure 31 Cartographie de la coupe forestière menée à l'automne 2016 dans le bassin versant de Bernadouze..... 72

Figure 32 Cartographie du brûlis de surface opéré en février 2019 sur la tourbière d'Ech. 73

Figure 33. a) Location map of Bernadouze peatland in Europe. b) 3 dimension map of the mountainous watershed of Bernadouze peatland. The different sub-catchments feeding the peatland are numbered from 1 to 6. Inlet n°4 (green plot) corresponds to the entry of the unique perennial stream flowing across the peatland; it corresponds to the outlet of sub-catchment n°4. Due to observed karst discrepancies, sub-catchment n°2 does not fully supply the watershed at the outlet of the peatland (red plot). c) Satellite view of the Bernadouze peatland and the site instrumentation. Map source: Esri, DigitalGlobe, Geoeye, Earthstar Geographics, CNES/Airbus DS, USDA, USGS, AEX, Getmapping, Aerogrid, IGN, IGP, swisstopo, and the GIS User Community..... 83

Figure 34 Precipitation and air temperature (a), discharge (b) high frequency DOC concentration (c) and high frequency POC concentration (d) time series observed at the outlet of the Bernadouze peatland over three years (1st January 2015 to 31st December 2017). The vertical grey lines represent a change of year. The dark blue periods on the discharge signal represent floods. Blue and red triangles in timeline (c) refer to DOC concentration measured in grab water samples and automated flood samples respectively. Black triangles in timeline (d) refer to POC concentration measured in automated flood samples..... 89

Figure 35 High frequency sampling flood analysis. The summer event (red time series) occurred in September 2015 and the winter event occurred in March 2017. The two top graphs represent precipitation, discharge and water temperature observed at the outlet of the Bernadouze peatland. Precipitation during the summer event (red) is represented hourly whereas in the second event the rain gauge was damaged. Precipitation was modelled and could only be represented daily. The two bottom graphs represent pH, DOC concentrations derived from fDOM, measured DOC concentrations and POC concentration derived from turbidity observed at the outlet of the Bernadouze peatland. 90

Figure 36 DOC concentration time series observed simultaneously at inlet 4 (green) and at the outlet (red) over 16 months (6th September 2016 to 31st December 2017). 91

Figure 37 DOC concentration versus pH plot representing the 95 flood events observed at the outlet (red plots) and the 41 periods observed simultaneously at the inlet (green plots). Dark colors represent winter flood while light colors represent summer flood. Purple triangles represent DOC concentration measured in different piezometer wells situated within the Bernadouze peatland. 92

Figure 38. DOC exports (a) and POC exports (b) time series and cumulative TOC exports (c) calculated over three years in the outlet of Bernadouze peatland. Vertical grey lines represent a change of year. Dark colors represent floods..... 93

Figure 39 DOC concentration measured at different inlet sampling points in the watershed of Bernadouze and at the outlet of the peatland. Pairwise Wilcoxon Rank sum test-was processed for inlet water sampled on the same day. Result of the test showed that inlet n°2 and inlet n°4 mean DOC concentration cannot be differentiated (p-value=0.54)..... 98

Figure 40 Variability of DOC export from Bernadouze and Ech peatlands..... 100

Figure 41 a) Location map of Ech Bog (brown plot) and Bernadouze fen (green plot) in South Western Europe. Satellite views of the peatlands of Bernadouze b) and Ech c) and location of the site instrumentation. Map source: Esri, DigitalGlobe, Geoeye, Earthstar Geographics, CNES/Airbus DS, USDA, USGS, AEX, Getmapping, Aerogrid, IGN, IGP, swisstopo, and the GIS User Community. 108

Figure 42 Characterization of DOC concentration peaks. Peak events are identified on the DOC concentration time line in blue. Each DOC concentration peak event is defined by an initial concentration (green points) and a maximum one (red points). DOC concentration increase is calculated by subtracting the initial from the maximum concentration. The time between 2 maximum DOC concentrations

corresponds to the duration (seconds) separating two events and is used as an explanatory variable. The DOC concentration baseline (orange dotted line) corresponds to the time series defined by all the initial values of each DOC concentration peak..... 110

Figure 43 Precipitation and air temperature (a), stream temperature and water level (b) high frequency DOC concentration (c), mean water table depth variation and peat water temperature (d). Time series observed at the outlet of the Bernadouze fen (left panel) from 1st September 2015 to 31st December 2018, at the outlet of Ech bog (right panel) from 22nd May 2015 to 13th February 2019. The vertical grey lines represent a change of year. Green (for Bernadouze) and brown (for Ech) plots in time series (c) refer to DOC concentration measured in grab water samples and automated flood samples. 115

Figure 44 Relationships between (a) peat water temperature and natural logarithm of DOC concentration initial value and (b) square root of water table increase and natural logarithm of DOC concentration increase during peak events at Bernadouze (green) and Ech (brown). Regression coefficients (intercept and slope), p-values and R² are given in each panel. 117

Figure 45 Relationship between average water recession time coefficients and a) the R² of the DOC_increase MLR models or b) the DOC concentration of each water level monitoring point at the peatland of Bernadouze (green) or Ech (brown). Piezometer plots correspond to solid circles and the mean of the piezometers at each site is surrounded in black, stream plots correspond to striped circles. Pie charts in a) represent the relative importance of the water level increase variable in the R² of each model. Markers in b) represent the mean measurements and vertical segments the standard deviations of DOC concentration at each location..... 119

Figure 46 Schematic overview of a peatland complex. Size of the arrows corresponds to DOC quantity mobilized from distinct peatland units. The DOC concentration observed in the stream depends on the contribution of the different peat units within the peatland complex..... 123

Figure 47 Pearson correlation matrices between the DOC concentration targeted variables and common explanatory variables at Bernadouze a) and Ech b). In view of their strong correlation with other variables (Pearson's correlation $|r > 0.7|$), the air temperature over 7 days (air_temp_bf7d), the stream water level maximum (log_water_level_max) and the initial water table level (piezo_level_initial) were excluded from the analysis. The air temperature over 7 days was preferentially excluded compared to water temperature over 7 days because of data reliability (air temperature was gap-filled at Ech)..... 125

Figure 48 Legend of the conceptualization schemas 129

Figure 49 Conceptual graph of the parameters controlling DOC export from a mountainous peatland (drivers non impacted by local anthropogenic activities) 134

Figure 50 Conceptual graph reporting forest clearing influence on DOC exports from a mountainous peatland. 136

Figure 51 Conceptual graph reporting the influence of prescribed burning on DOC exports from a mountainous peatland..... 137

Figure 52 Forest clearing in the slopes surrounding the peatland of Bernadouze. a) Selective logged forest b) Timber extraction on forestry trails c) Forestry tractor passing the outlet of the peatland..... 139

Figure 53 Timeline of climatic variables in Bernadouze. Daily precipitation corresponds to the blue barchart, daily ETP to the yellow barchart and daily mean air temperature to the red timeline. Discontinuities in the temperature and the ETP timelines correspond to missing values..... 140

Figure 54 Time series of hydrological variables in Bernadouze: a) stream level and temperature at the outlet, b) average water table depth and average temperature from the piezometer network of Bernadouze..... 141

Figure 55 Discharge and water table depth distribution (boxplots) before and after logging operations. Average values are represented by a green triangle. Note that the discharge scale is logarithmic..... 142

Figure 56 Time series of water table levels monitored in 8 piezometers located on the peatland of Bernadouze..... 143

Figure 57 Distribution of the water table depths monitored in the piezometers before and after the logging operations at the peatland of Bernadouze. 144

Figure 58 Evolution of the median water table depths in piezometers located on the peatland of Bernadouze after the logging activities. 144

Figure 59 – Master recession curve calculated in the piezometers before (blue) and after (orange) the logging operations. Recession time before (rtb) and after (rtb) the operations are graphed on the plot referring to PZ2. 145

Figure 60 Concentration and flux time series of DOC and POC in the outlet of Bernadouze peatland: a) DOC concentration, b) POC concentration, c) DOC (yellow) and POC (grey) fluxes 146

Figure 61 Timeline of the E2/E3 absorbance ratio at the outlet of the peatland of Bernadouze 148

Figure 62 E2/E3 absorbance ratio distribution during floods and baseflow at the outlet of the peatland of Bernadouze before and after the logging operations 148

Figure 63 Prescribed burning at the peatland of Col d'Ech a) Operator controlling fire advance b) Fire impact on peatland vegetation c) Peatland of Ech observed from Mont Cossaout two hours after the prescribed burning 149

Figure 64 Climatic, hydrological and biogeochemical time series at the outlet of the peatland of Ech a) precipitation and air temperature b) water level and temperature at the outlet c) average water table depth and average temperature from the piezometer network of Ech d) DOC concentration e) POC concentration f) DOC and POC fluxes. Solid red lines correspond to prescribed burning events, dashed red lines correspond to the end of the 2019 post fire period, dashed green lines define the 2018 pre-event comparison period. 150

Figure 65 DOC concentration and water table distribution one year before and after the burning event in Ech 152

Figure 66 Timeline of the E2/E3 absorbance ratio at the outlet of the peatland of Ech 152

Figure 67 E2/E3 absorbance ratio distribution during floods and baseflow at the outlet of the peatland of Ech before and after the prescribed fire..... 153

Figure 68 Global localization of the 54 sites where annual DOC exports have been reported for areas at least 50% covered by peatlands. 158

Figure 69 DOC export estimates distribution by biomes. The number of observations is reported under each boxplot in blue and the mean of DOC exports for each biome is reported in the respective boxplot. 159

Figure 70 Partial linear models of the DOC exports from peatlands at the global scale depending on their degree of human disturbance. In graph a) temperature input in the model is fixed to the average annual temperature of the 41 plots considered. In graph b) discharge input in the model is fixed to the average of the logarithm of the discharge of the 41 plots. Note that the x and y axes of graph a) and the y axis on graph b) are logarithmic 160

Liste des tableaux

Tableau 1 Installation et paramétrage des sondes EXO2 sur les sites de Bernadouze et Ech	42
Tableau 2 Paramètres mesurés à haute fréquence par les sondes Exo2	42
Tableau 3 Station météorologique de Bernadouze hors couvert forestier	45
Tableau 4 Modèle de précipitation et température pour combler les données météorologiques manquantes à Bernadouze	46
Tableau 5 Modèle de précipitation et température pour combler les données météorologiques manquantes à Ech.....	46
Tableau 6 Réseau piézométrique disposé sur les tourbières de Bernadouze et du col d'Ech.....	47
Tableau 7 Bilans hydrologiques associés aux exutoires des tourbières de Bernadouze et Ech de 2015 à 2018. Les étoiles signalent les chiffres modélisés.....	53
Tableau 8 Modèles de calibration entre la fDOM et la concentration de COD sur les sites d'études	60
Tableau 9 Modèles de calibration entre le logarithme népérien de la turbidité et la concentration de COD sur les sites d'études	62
Tableau 10 Ecart type relatifs aux lois normales employées dans les calculs d'incertitudes	70
Tableau 11 Topographical description of the watershed of Bernadouze and 2015 to 2017 annual summary of hydroclimatic data, stream organic carbon exports and DOC specific fluxes at inlet n°4 and at the outlet of the Bernadouze peatland. The symbol (*) means that the figure has been modelled from the precipitation/discharge ratio observed in 2017 for discharge with 20% of uncertainty, and from the multiplication of the mean DOC concentration observed in 2017 and the modelled annual discharge for annual DOC exports at inlet n°4. No POC data were assessed at Inlet n°4 during the whole period. Flood periods % was monitored at the outlet of the peatland and represents the total period of flood over one year. Peatland specific fluxes depend on the contributing area considered: either the entire catchment or the reduced catchment excluding sub-catchment n°2.	94
Tableau 12 Annual summary of hydroclimatic data and DOC specific fluxes at the outlet of the peatland of Bernadouze and Ech.....	99
Tableau 13 Targeted and explanatory variables description	112
Tableau 14 Time series and DOC concentration peak metrics in Bernadouze over the 1 st September 2015 to 31 st December 2018 period and in Ech over the 22 nd May 2015 to 13 th February 2019 period. Mean notations correspond to arithmetic means which are given with standard deviations.	116
Tableau 15 Reduced models explaining DOC concentration during peak events (DOC_initial and DOC_increase) at the outlet of Bernadouze and Ech peatlands. Reduced models were obtained after a backward stepwise selection procedure applied on the full model (See details in Methods). Adjusted R ² of each model are given as the predictors and their associated coefficient, p-value and R ² contribution.	118
Tableau 16 Comparison table of climatic variables before and after the selective logging in the watershed of Bernadouze	140
Tableau 17 Comparison table of hydrological variables before and after the selective logging in the watershed of Bernadouze	141
Tableau 18 Comparison of water table average for each piezometer before and after the selective logging in the watershed of Bernadouze	143
Tableau 19 Comparison table of biogeochemical variables before and after the selective logging in the watershed of Bernadouze	146
Tableau 20 Comparison of biogeochemical variables before and after the prescribed burning on the peatland of Ech.....	151

Tableau 21 Multi linear regression (MLR) models explaining DOC exports from peatlands Adjusted R^2 of each model are given as the predictors and their associated coefficient, p-values and R^2 contribution 160

Liste des abréviations et acronymes

AP ou BP : Avant le présent / Before Present en anglais

BDD : Base De Données

CCC : Coefficient de Concordance de Corrélacion

CESBIO : Centre d'Etude Spatiales de la BIOSphère

CNRS : Centre National de la Recherche Scientifique

COF : Carbone Organique

COD ou DOC : Carbone organique Dissous / Dissolved Organic Carbon en anglais

COP ou POC : Carbone Organique Particulaire / Particulate Organic Carbon en anglais

fDOM : fluorescence de la matière organique

KWt : test statistique de Kruskal-Wallis / Kruskal-Wallis test en anglais

LOD : limite de détection / limit of detection en anglais

MES : Matière en suspension

MLR : modèle de régressions linéaires multiples / Multiple Linear Regressions model en anglais

OHM : Observatoire Hommes-Milieus

ONF : Officie National des Forêts

OSR : Observatoire Spatial Régional

REPLIM : Réseau transpyrénen d'étude du réchauffement climatique sur les lacs et tourbières de montagne

SNO Tourbières : Service National d'Observation des Tourbières

SQL : Langage de de requête structurée / Stuctured Querry Language en anglais

UMR : Unité Mixte de Recherche

Résumé

Les tourbières sont des zones humides qui ne couvrent que 3% des surfaces émergées mais qui sont très riches en matière organique. A la croisée des cycles du carbone et de l'eau, elles stockeraient près de 20 % du carbone organique des sols de la planète et par conséquent elles sont considérées comme des sources importantes dans le transfert de carbone organique vers les eaux de surface. Dans les bassins versants de montagne, les tourbières ne représentent qu'une faible proportion de la couverture paysagère et sont sujettes à l'influence d'activités anthropiques locales. Jusqu'à présent les conditions climatiques et d'accessibilité des zones montagneuses ont limité les études biogéochimiques dans les tourbières de montagne, mais de récentes avancées technologiques optiques permettent dorénavant de mesurer les concentrations de carbone organique *in situ* et à haute fréquence dans les ruisseaux drainant ces écosystèmes.

Cette thèse a pour objectif de quantifier et d'identifier les mécanismes qui régissent le transfert de matière organique des tourbières vers les eaux de surface dans des bassins versants de montagne faisant l'objet d'activités anthropiques contemporaines. Pour cela deux tourbières situées dans les Pyrénées françaises ont été instrumentées et ont fait l'objet d'un suivi haute fréquence (30 min) sur plus de deux cycles hydrologiques.

En premier lieu, ces travaux ont permis d'isoler le contrôle prédominant des crues dans les exports de matière organique des tourbières ainsi que la proportion majoritaire de la forme dissoute du carbone organique (COD) dans les exports. En fonction des cycles hydrologiques, les flux spécifiques de COD des tourbières de montagne sont très variables [16.1 ; 35.9] g.m².an⁻¹ mais correspondent aux gammes observées pour les tourbières des plaines septentrionales. Ces mêmes flux placent les tourbières comme sources majoritaires de COD (>63%) en tête de bassin versant.

Dans un second temps, l'analyse des pics observés sur les séries temporelles de concentration de COD a montré que, contrairement aux exports, la variabilité des concentrations aux exutoires des tourbières n'est pas contrôlée par le débit, mais par la température du sol et les battements de nappe phréatique. Calculés à partir des relevés piézométriques, des temps de récession hydrologiques permettent d'appréhender plus justement ces variabilités dans les modèles de concentration de COD ainsi que d'apprécier l'hétérogénéité hydrologique des tourbières.

La troisième phase illustre la difficulté de séparer influence climatique et anthropique dans les exports de carbone organique des tourbières suite à deux événements anthropiques, intervenus sur les sites d'études pyrénéens : un brulis et une coupe forestière. En complément une revue bibliographique à l'échelle mondiale rapporte cependant des flux de COD 30% plus importants à l'exutoire de tourbières influencées par des pratiques anthropiques.

Ces travaux soulignent le besoin de disperser l'instrumentation haute fréquence sur davantage de tourbières afin de déterminer plus justement leur rôle dans le cycle du carbone global. L'ensemble des résultats confirme l'importance des exports de carbone organique dans le bilan carbone des tourbières mais également l'importance des tourbières dans l'hydrochimie des eaux de surface, notamment dans les zones anthropisées.

Abstract

Peatlands are a type of wetlands covering 3% of continental areas. They store approximately 20% of the global soil organic carbon and therefore they are considered as a major source of organic carbon for inland waters. In mountainous areas, peatlands are relatively small, scattered and they may be under the influence of local anthropogenic activities. Until now, harsh mountainous climatic conditions have limited biogeochemical investigations in these remote areas but recent improvements in optical technologies make high frequency monitoring of stream organic concentration possible.

This thesis aimed at quantifying the exports of organic matter and identifying the parameters that control these exports at the outlet of peatlands in mountainous watersheds influenced by local anthropogenic activities. To investigate these parameters, two peatlands in the French Pyrenees were monitored on several hydrological cycles at a high frequency (30 min).

Quantification work showed that floods controls the export of organic carbon from peatlands and that dissolved organic carbon (DOC) was the main form exported. Depending on annual discharge, peatland DOC specific fluxes varied drastically [16.1 ; 35.9] $\text{g.m}^2.\text{yr}^{-1}$ but they remained consistent with the fluxes measured in Northern lowland peatlands. Moreover, peatlands appeared as the main source of DOC (>63%) of these headwaters.

In contrast with the exports, DOC concentration variability was not driven by discharge. Peaks in the times series revealed that peat soil temperature and water table fluctuations were the main drivers of the DOC concentration variability. Water recession times were calculated from water table time series and helped to improve stream DOC concentration models. In addition, the water recession times seemed to be a useful quantitative parameter to describe the hydrological heterogeneity of peatland complexes.

Anthropogenic influence (prescribed burning and forest clearing) was difficult to disentangle from climatic influence driving stream organic exports from peatlands at the two Pyrenean experimental sites. However, these observations were completed by a global literature review reporting that DOC specific fluxes were 30% stronger in peatlands impacted by anthropogenic activities.

This thesis has underlined the need to monitor more peatlands at a high frequency in order to determine more accurately their role in the global carbon cycle. All of the results confirmed that organic carbon exports are a crucial parameter in the carbon balance of peatlands. They also confirmed the influence of peatlands on the chemistry of inland waters, especially in areas subject to local anthropogenic disturbances.

Avant-propos

CONTEXTE PROGRAMMATIQUE

Le présent document rapporte les travaux de thèse effectués entre le 1^{er} Septembre 2016 et le 31 Aout 2019 par Thomas Rosset dans le cadre de son doctorat. Ce doctorat a été mené au sein du laboratoire Ecolab de Toulouse, unité mixte de recherche du CNRS n°5245 rattachée aux tutelles de l'université Paul Sabatier et de l'Institut National Polytechnique de Toulouse. Cette thèse de doctorat a été menée au sein de l'équipe Biogéochimie Intégrative de la Zone critique (BIZ) et a été dirigée conjointement par :

- Mme Laure Gandois, chargée de recherche au CNRS, rattachée au laboratoire Ecolab de Toulouse
- Mr Stéphane Binet, Maître de Conférence à l'Université d'Orléans

Pour des raisons administratives, un co-directeur de recherche rattaché à l'école doctorale SDU2E a été intégré dans le suivi de cette thèse en la personne de :

- Mr Gaël Le Roux, Directeur de recherche au CNRS, rattaché au laboratoire Ecolab

Cette thèse a fait l'objet d'un contrat doctoral qui a été financé par le Laboratoire d'Excellence Dispositif de Recherche Interdisciplinaire sur les Interactions Homme-Milieu (LabEx DRIIHM), outil de recherche de l'Institut Ecologie et Environnement (INEE) du CNRS. Ce doctorat a également le soutien humain et financier de l'Observatoire Hommes - Milieux Pyrénées Haut-Videssos-Labex DRIIHM, du projet de l'Agence National de la recherche TRAM ANR-15-CE01-0008 et du dispositif de recherche européen REPLIM (Programme Interreg V-A Espagne-France-Andorre (POCTEFA 2014-2020)

COLLABORATION

GESTION DE BASE DE DONNEES

Les travaux de création, de gestion et d'administration de base de données ont été menés en étroite collaboration avec Emilie Le Rigoleur, ingénieure d'étude du CNRS rattachée à l'UMR GEODE (Géographie de l'environnement). La base de données en question est actuellement hébergée sur un serveur dédié au sein de l'Université Toulouse 2 Jean Jaurès, sous la responsabilité de gestion de l'UMR GEODE.

Le développement de l'application informatique facilitant l'intégration de données et la manipulation de la base de données repose sur les travaux de stagiaires co-encadrés avec Emilie Le Rigoleur :

- Schnapper, A., en stage de licence 3 Mathématiques et informatique appliquées aux sciences humaines et sociales du 7 avril au 7 juillet 2017 au sein du laboratoire GEODE
- Gathignol, Y., Gentillet, L., Lou, C., Sibade, A., en projet tuteuré de licence 2 Mathématiques et informatique appliquées aux sciences humaines et sociales du 5 mars au 16 mars 2018

ANALYSES STATISTIQUES

Les travaux d'analyses statistiques reportés dans les chapitres 4 et 6 de cette thèse, ont pu être mis en place grâce au concours et à l'assistance de François Rigal, maître de conférence à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour.

VALORISATION

Les travaux menés durant cette thèse de doctorat ont donné lieu :

À la rédaction d'articles scientifiques :

Rosset, T., Gandois, L., Le Roux, G., Teisserenc, R., Durantez Jimenez, P., Camboulive, T. and Binet, S.: Peatland contribution to stream organic carbon exports from a montane watershed, *J. Geophys. Res. Biogeosciences*, 2019. Accepté en aout 2019.

Rosset, T., Binet, S., Antoine, J.-M., Lerigoleur, E., Rigal, F. and Gandois, L.: Drivers of seasonal and event scale DOC dynamics at the outlet of mountainous peatlands revealed by high frequency monitoring, *Biogeosciences*, 2019. Soumis en septembre 2019.

À des présentations orales lors de conférences scientifiques :

Rosset, T., Gandois, L., Binet, S.: Suivi hydrochimique de la tourbière de Bernadouze pour l'évaluation des flux de carbone, Séminaire 2017 de l'Observatoire Hommes-Milieus Haut Vicdessos et Haute vallée du Gave, Auzat (09), 2017.

Rosset, T., Gandois, L., Antoine, J.-M., Teisserenc, R. and Binet, S.: Hydrological controls on dissolved organic carbon exports from a-French Pyrenean-mountainous peatland, EGU General Assembly, Vienne (AUT), 2017.

Rosset, T., Gandois, L., Antoine, J.-M., Teisserenc, R. and Binet, S.: Anthropogenic impacts on the dissolved organic carbon exports at Pyrenean peatlands outlets, 5th symposium of Labex DRIIHM, Aveiro (POR), 2017.

Rosset, T., Gandois, L. and Binet, S.: Exports of stream organic carbon from two Pyrenean peatlands and potential anthropogenic impacts, 6th symposium of Labex DRIIHM, Marseille- La Couronne (13), 2018.

À l'édition de poster pour des conférences scientifiques :

Rosset, T., Gandois, L., Le Roux, G., Vleeschouwer, F., Teisserenc, R. and Binet, S.: How hydrology can explain biogeochemical exports from Bernadouze peatland ?, *Fonctionnal Ecology and Environment symposium*, Toulouse (31), 2017

Haver, M., Allen, D., Rosset, T., : Memory and sentinel fuction of moutains in global climate change, *European Science Open Forum*, Toulouse (31), 2018

Rosset, T., Gandois, L. and Binet, S.: Conceptualisation des impacts anthropiques sur les flux de carbone fluvial à l'exutoire de deux tourbières pyrénéennes, 6th symposium of Labex DRIIHM, Marseille- La Couronne (13), 2018.

Rosset, T., Gandois, L. and Binet, S.: DOC concentration peaks driven by water table increases at the outlet of mountainous peatlands, EGU General Assembly Conference, Vienne (AUT), 2019.

À l'obtention d'un prix scientifique :

2nd au prix des jeunes chercheurs alpins, Rosset, T., Gandois, L. and Binet, S.: Au croisement des cycles de l'eau et du carbone, quelle est la contribution des tourbières de montagne dans l'hydrochimie des bassins versants ?, 5e Université des Alpes, Annecy (74), 2018.

Chapitre 1 Introduction

1.1 LE CARBONE ORGANIQUE DANS LES EAUX DE SURFACE

Les eaux de surface continentales¹ sont des écosystèmes reliant les têtes de bassins versants aux océans et dans lesquels de nombreux éléments chimiques sont mobilisés et transformés. En référence à l'importance des chaînes carbonées dans la matière organique, produite par le vivant, on regroupe derrière la dénomination carbone organique (CO) : l'ensemble des éléments organiques, vivants ou en l'état de décomposition, présents dans les eaux de surface et dont les dimensions ne dépassent pas la gamme micrométrique. Cet ensemble intègre des éléments de différentes tailles, de l'échelle moléculaire (sucres, acides organiques...) à l'échelle microscopique (planctons, algues...), formant un continuum entre composés dissous, colloïdaux et particulaires (Hope et al., 1994; Scribe and Irace, 1997). Le CO présent dans les eaux peut être produit et libéré directement au sein des hydrosystèmes par des organismes autotrophes (algues, macrophytes...) durant et après leur cycle biologique ; dans ce cas on parle de CO autochtone. Le CO peut être également issu de la végétation, de micro-organismes et de l'ensemble de la matière organique produite, accumulée et décomposée dans les sols environnants puis transférée vers les hydrosystèmes par des processus d'écoulement, d'érosion et de solubilisation ; on qualifie ce CO d'allochtone.

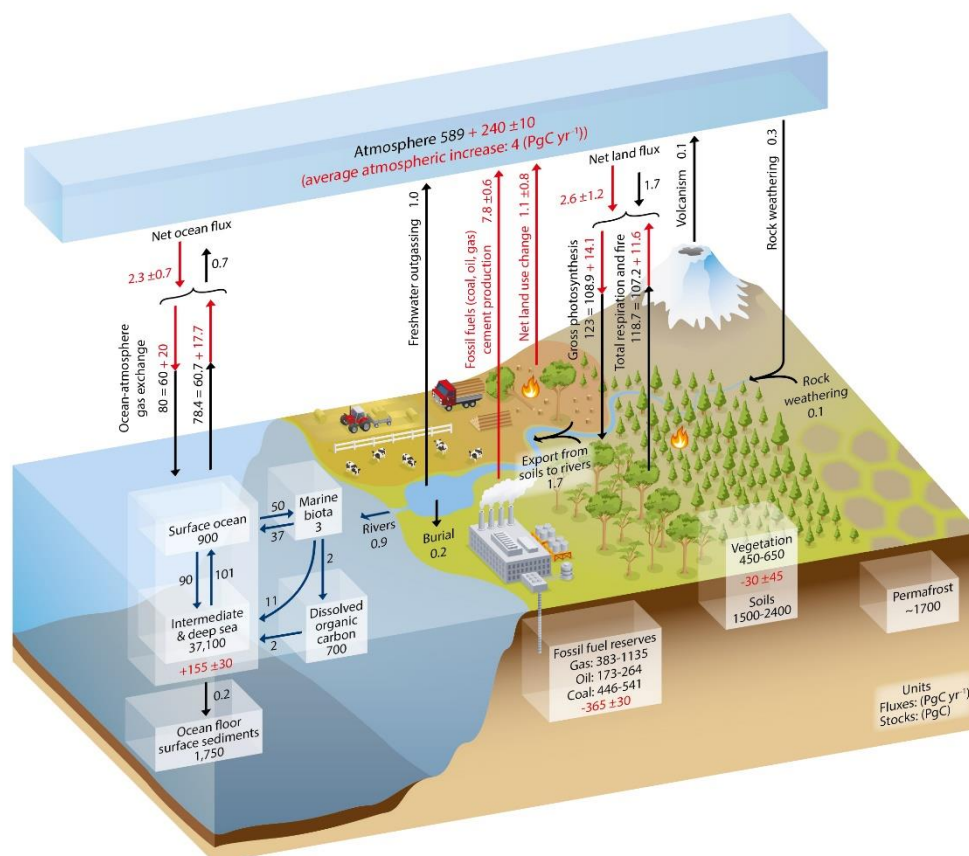


Figure 1 Cycle du carbone global issu du 5e rapport du GIEC (Stocker, 2014). Les chiffres représentent les réservoirs de carbone en Pétagrammes. Les chiffres et flèches noires indiquent les estimations pré-industrielle (< 1750.av. JC) des flux et réservoirs. Les chiffres et flèches rouge représentent les flux moyens attribués aux activités humaines sur la période 2000-2009.

¹ Dans la suite du document l'expression « eaux de surface » fait référence aux eaux de surface continentales.

Le CO a une valeur écologique puisqu'il est un des supports nutritifs et énergétiques de la chaîne trophique aquatique (Battin et al., 2008; Meyer et al., 1987; Thomas, 1997). Il conditionne également la qualité des eaux de surface car il possède un fort potentiel de complexation et d'adsorption avec les polluants organiques de synthèse (Fernández et al., 2005; Rabodonirina et al., 2015) ainsi qu'avec les éléments traces métalliques, potentiellement nocifs, (Davis, 1984; Lyvén et al., 2003; Song and Müller, 1999) dont il influence la mobilité le long des hydrosystèmes (Lawlor and Tipping, 2003). Sous sa forme dissoute et en forte concentration ($>10 \text{ mg L}^{-1}$), le CO peut nuire aux processus de potabilisation de l'eau en formant des sous-produits toxiques (Matilainen et al., 2010; Rook, 1974).

Dans le cycle du carbone global (Figure 1), le transfert de carbone terrestre (organique + inorganique) vers les eaux de surface est un chiffre qui est soumis à de constantes réévaluations et dont il est actuellement impossible d'apprécier la proportion organique. Initialement, il a été estimé par Cole et al. (2007) autour de $1,9 \text{ Pg C an}^{-1}$ mais des études récentes, compilées par Drake et al. (2017), sont venues compléter ce chiffre qui culmine dorénavant autour de $5,3 \text{ Pg C an}^{-1}$. Seule une partie restreinte de ce flux est délivrée aux océans. Longtemps estimée autour de $0,9 \text{ Pg C an}^{-1}$ (Ludwig et al., 1996; Meybeck, 1982; Regnier et al., 2013; Schlesinger and Melack, 1981; Stocker, 2014), son ordre de grandeur est conforté par les récentes réévaluations de Li et al. (2017) qui atteignent $1,06 \text{ Pg C an}^{-1}$. Le CO représente 45 % ($0,48 \text{ Pg C an}^{-1}$) du flux de carbone transféré vers les estuaires (Li et al., 2017) et demeure une source énergétique et nutritive importante pour les écosystèmes côtiers et océaniques (Hernes and Benner, 2003). Durant son transit dans les eaux de surface, une partie du CO est minéralisée (Catalán et al., 2016) et vient alimenter des émanations non négligeables de CO_2 vers le réservoir atmosphérique (Cole et al., 2007; Ward et al., 2017). Ces émanations ont récemment été réévaluées à $3,9 \text{ Pg C an}^{-1}$ par Drake et al. (2017) ; pour comparaison, elles sont équivalentes à la masse de carbone stockée dans la biosphère continentale chaque année (Regnier et al., 2013; Ward et al., 2017). Par conséquent, les flux de CO dans les eaux de surface ont un rôle déterminant dans le cycle du carbone global (Figure 2), ainsi que dans le bilan carbone de certains écosystèmes (Webb et al., 2018). Principalement centrés sur les flux verticaux entre réservoir terrestre et atmosphérique (Figure 1), les bilans carbone ont longtemps négligé ces flux latéraux de CO qui pourtant montrent des ordres de grandeur aptes à faire basculer des écosystèmes d'un statut de puit au statut de source de carbone (Roulet et al., 2007; Waletzko and Mitsch, 2013).

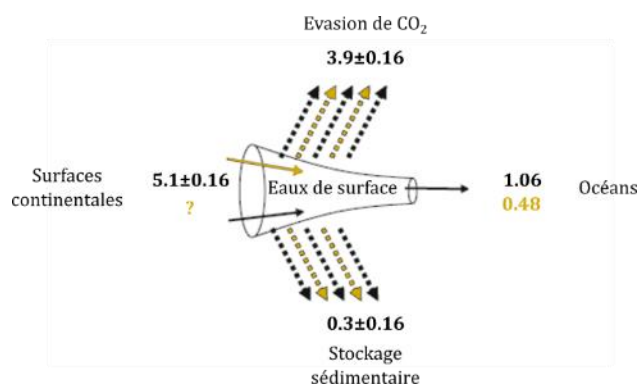


Figure 2 Vue schématique du rôle des eaux de surface dans le cycle du carbone à l'échelle globale. Schéma adapté de Cole et al. (2007), mis à jour avec les données de Drake et al. (2017) et Li et al., (2017). L'unité des valeurs de flux mentionnées est le pétagramme de carbone. Les chiffres en noir correspondent aux flux de carbone totaux (organique + inorganique), les chiffres en jaune correspondent aux flux de carbone organique.

Dans les eaux de surface le CO est majoritairement présent sous sa forme dissoute ; cette dernière représente plus de 70% des masses de CO exportées aux exutoires des bassins versants (Alvarez-Cobelas et al., 2012). Dans la littérature, il est considéré que le carbone organique dissous (COD) est composé en majorité d'éléments allochtones (Laudon et al., 2011; Raymond and Bauer, 2001) dont les concentrations sont fortement dépendantes de la richesse en matière organique des sols environnants (Aitkenhead et al., 1999; Hope et al., 1997).

Les zones humides sont des écosystèmes dont les sols sont saturés en eau et sur lesquels une végétation spécifique s'est développée (Tiner, 1991). Les sols des zones humides sont reconnus pour leur forte teneur en matière organique (Mittra et al., 2005) et sont identifiées, de par leur connexion hydrologique, comme étant des sources principales de COD vers les eaux de surface (Mulholland and Kuenzler, 1979; Schiff et al., 1998). L'extension des zones humides dans les bassins versants est communément utilisée pour expliquer les variations de concentrations et de flux de CO entre exutoires des bassins versant. Plus la couverture des zones humides dans un bassin versant est importante (Figure 3-a), plus les eaux qui le drainent sont chargées en CO. Ce phénomène est observable à l'échelle locale (Eckhardt and Moore, 1990; Laudon et al., 2004; Li et al., 2015) et régionale (Hope et al., 1994; Shultz et al., 2018; Spencer et al., 2013) et démontrent l'importance de ces zones dans la chimie des eaux de surface.

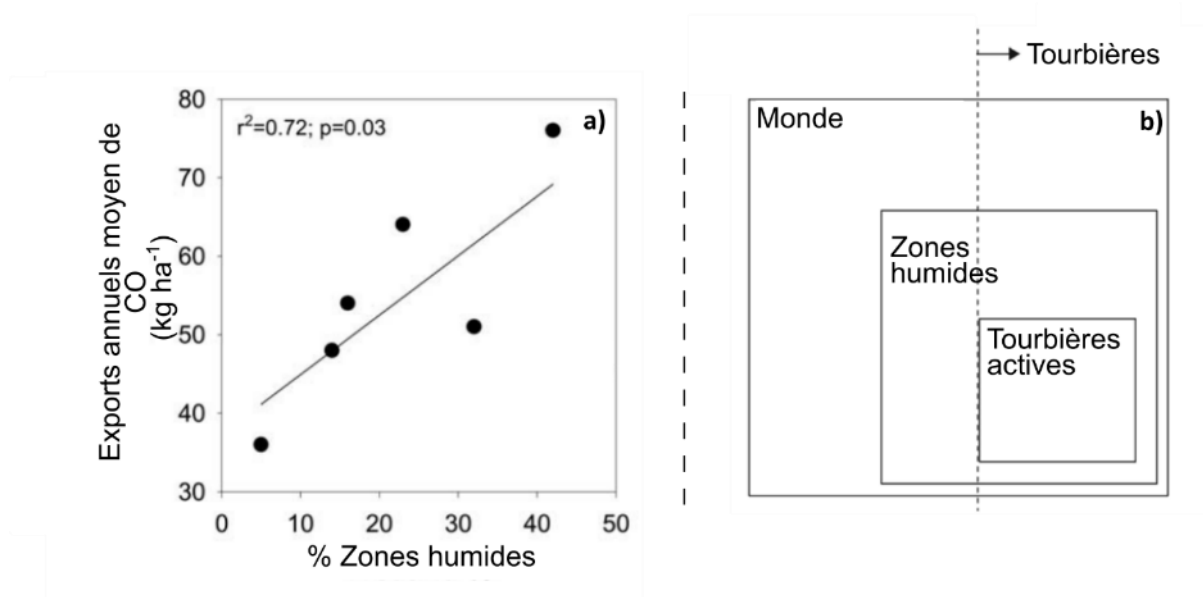


Figure 3 a) Exports de carbone organique en fonction du pourcentage de couverture des zones humides dans les bassins versants considérés. Graphique extrait et traduit de Laudon et al. (2004) b) Relations entre tourbières et zones humides. Les tourbières sont des écosystèmes dont les horizons de tourbe en surface dépassent 30 cm de profondeur. Les tourbières actives sont des écosystèmes qui accumulent actuellement de la tourbe grâce à la saturation en eau de leur sol. Cette dernière caractéristique définit les zones humides qui par conséquent regroupent la partie des tourbières mondiale dont les sols restent saturés. Graphique adapté de Joosten and Clarke (2002)

1.2 LES TOURBIÈRES, DES MILIEUX HUMIDES ET RICHES EN MATIÈRE ORGANIQUE

Les tourbières sont des zones humides (Figure 3-b) dans lesquelles la matière organique s'est accumulée suite au ralentissement des processus de décomposition de la végétation (Joosten and Clarke, 2002). Le terme tourbe ou histosol (Laplace-Dolonde, 1994) est employé pour décrire les

sols composés par plus de 30 % de matière organique, la dénomination tourbière est quant à elle réservée aux zones humides dont l'horizon de tourbe en surface atteint plus de 30 cm de profondeur. Dans ces écosystèmes, la saturation en eau (inondation permanente ou forte hygrométrie) permet de maintenir des conditions d'anaérobiose – pauvres en oxygène – favorable à l'accumulation de matière organique (Manneville, 2016) ; critère qui définit les tourbières actives (Figure 3-b). Globalement, les processus de formation des tourbières contemporaines ont été initiés après la dernière grande glaciation, laissant la tourbe s'accumuler pendant des milliers d'années et pouvant former des horizons de plusieurs mètres d'épaisseur (Barber et al., 2003; Page et al., 2004; Shotyk et al., 1998; Zhou et al., 2002). Deux horizons sont différenciés dans les tourbières :

- L'acrotelm, horizon de surface contenant les plantes vivantes et dont la limite basse correspond approximativement à la position minimale de la nappe phréatique.
- La catotelm, horizon de profondeur constitué de matière organique sénescence, tassée et continuellement immergée.

En fonction des dispositions géomorphologiques et de l'historique d'accumulation de la matière organique dans ces écosystèmes, on distingue deux grands types d'alimentation hydrique dans les horizons actifs des tourbières :

- Une alimentation issue d'une connexion directe avec les eaux de ruissellement et la nappe phréatique, garantissant des apports importants d'éléments minéraux. Dans ce cas les tourbières sont dites minérotrophe (fen en anglais).
- Une alimentation dépendant uniquement des apports météoriques (pluie, neige), pauvre en minéraux. Dans ce cas les tourbières sont dites ombrotrophe (bog en anglais). Ce type de tourbière apparaît parfois à la suite d'un stade minérotrophe si l'accumulation de matière organique est telle que la végétation de surface se déconnecte des apports hydriques latéraux et sous-jacents. Cette déconnexion favorise la formation de bombements de végétation qui peuvent s'étendre à la tourbière dans son ensemble.

L'alimentation en eau des tourbières influence particulièrement le type de végétation amenée à se développer sur ces milieux. En contexte ombrotrophe, la végétation est basse et dominée par les bryophytes de type *Sphagnum*, ayant la particularité d'acidifier le milieu. Dans les tourbières minérotrophes, la végétation est composée davantage de plantes vasculaires. Cette classification binaire est limitante pour certains sites où l'alimentation hydrique et les types de végétations sont mixtes, on parle alors de tourbières de transition.

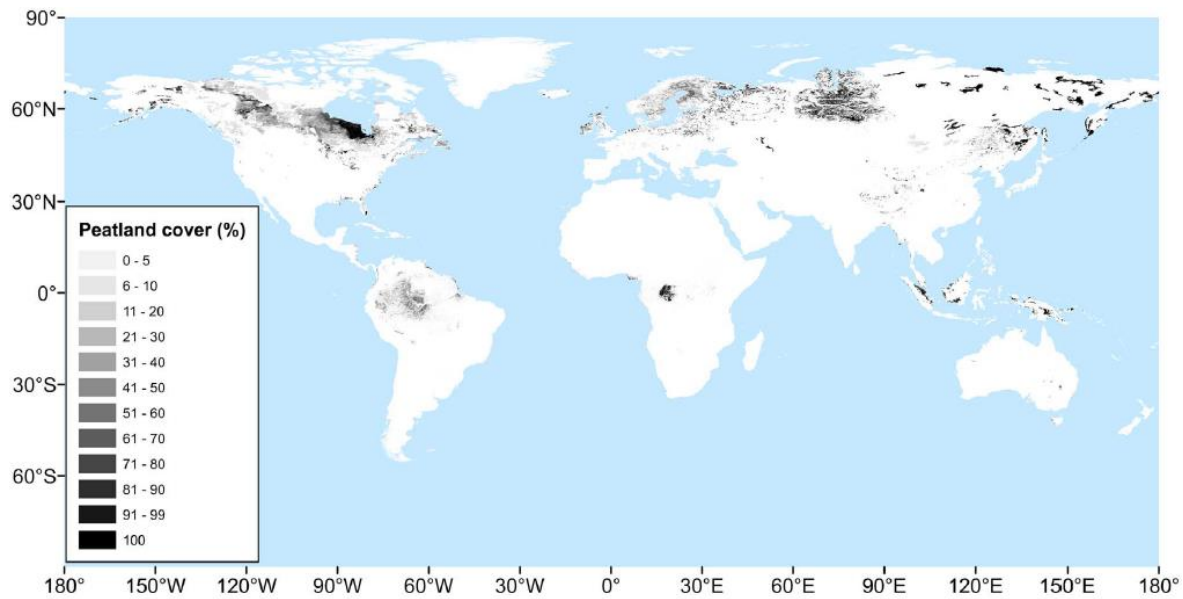


Figure 4 Répartition mondiale des tourbières. Carte éditée par Xu et al., (2018) à partir du projet de collecte de données internationales PEATMAP.

1.3 REPARTITION DES TOURBIERES DANS LE MONDE ET EN FRANCE METROPOLITAINE

La turfigénèse - la formation de tourbe - est possible sous tous les climats si ces derniers garantissent une accumulation d'eau sous forme liquide et l'essor de la vie végétale. De grande étendue tourbeuses ont ainsi pu se développer dans les hautes latitudes sous climat boréal (Gorham, 1991; Loisel and Yu, 2013), dans les zones tempérées continentales (Dudová et al., 2013; Mieczan et al., 2012) et océaniques (Barber et al., 2003; Moore and Clarkson, 2007) mais aussi dans les zones tropicales (Dargie et al., 2017; Lähteenoja et al., 2009; Page et al., 2011). À l'échelle planétaire, la superficie totale des tourbières est estimée à 4,632 millions de km², ce qui représente un peu plus de ~3% des terres émergées (Leifeld and Menichetti, 2018; Minasny et al., 2019). Éditée par relevés de terrain ou par modélisations satellites (Siewert, 2018; Wu et al., 2017; Xu et al., 2018), la cartographie des tourbières (Figure 4) est une tâche difficile à accomplir étant donné les différences de cadre méthodologique entre les différents inventaires (Moen, 2017; Montanarella et al., 2006) et les récentes découvertes (Dargie et al., 2017). Ainsi pour la France, l'étendue des surfaces de tourbière a été estimée dans un premier temps à 600 km² (Direction des Mines, 1949; Goodwillie, 1980; Julve, 1994) pour atteindre dorénavant 2 875 km² (Julve and Muller, 2017; Tanneberger et al., 2017). Rarement mentionnées dans les inventaires mondiaux, de nombreuses tourbières sont répertoriées en zones montagneuses (Hribljan et al., 2015; Millar et al., 2017; Zhang et al., 2019), et notamment en France (Bégeot and Richard, 1996; Cubizolle and Thebaud, 2014; Hansson et al., 2017; Nedjâi et al., 2003). Issues de l'atterrissement - comblement de milieu aquatique - de lacs, ou de la paludification - expansion terrestre de la tourbe - de cuvettes post glaciaires (Figure 5), les tourbières de montagne s'étendent généralement sur de plus petites surfaces (<1 km²) qu'en plaine (Cooper et al., 2012; Manneville, 2016; SOeS, 2013).

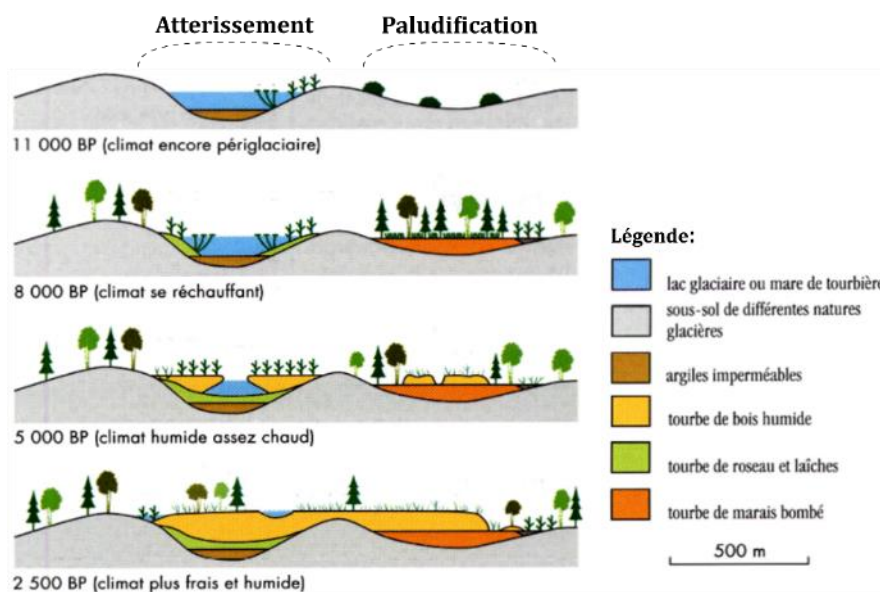


Figure 5 Évolution plurimillénaire d'un lac glaciaire vers une tourbière bombée de montagne. Schéma adapté de Manneville (2016) et Overbeck (1975)

1.4 CYCLE DU CARBONE DANS LES TOURBIÈRES

En stockant de la matière organique issue de la photosynthèse dans les sols, les tourbières ont participé à réguler les concentrations de carbone atmosphérique au cours de l'Holocène (Yu et al., 2011a); elles auraient ainsi permis de réduire de 1,5 à 2°C les températures planétaires sur cette même période (Ciais et al., 2014; Holden, 2005). Actuellement, la masse de carbone organique stockée dans les tourbières est estimée à ~600 Gt C (Dargie et al., 2017 ; Leifeld and Menichetti, 2018 ; Page et al., 2004 ; Yu et al., 2011b) ce qui correspond à 20 % du carbone organique séquestré dans les sols à l'échelle planétaire si l'on considère l'évaluation haute des estimations de ce stock, rapportées entre [504 ; 3000] Gt C par Scharlemann et al. (2014). Les tourbières sont par conséquent des points névralgiques du cycle du carbone global. Cependant, leur statut de puits de carbone est remis en question dans le contexte actuel du changement climatique (Frolking et al., 2011; Harenda et al., 2018). D'après Gallego-Sala et al. (2018) si les températures globales croient, les tourbières des hautes latitude seraient aptes à accumuler davantage de carbone ce qui n'est pas forcément le cas des tourbières proches de l'équateur. Cette même étude estime que les tourbières de façon globale n'agiraient plus comme puits de carbone vers la fin du XIX^e siècle.

À l'échelle de l'écosystème, le bilan carbone d'une tourbière (Figure 6) se décompose entre le flux entrant principal, la photosynthèse, les flux sortants verticaux inorganiques sous formes gazeuses (dioxyde de carbone et méthane) et les flux latéraux inorganiques (CO₂ et CH₄ dissous) et organiques (dissous et particulaires) dans les eaux de surface (Billett et al., 2004; Holden, 2005). Dans les dernière décennies, l'utilisation courante des tours à flux a permis l'acquisition conséquente de données permettant de caractériser les échanges de carbone entre les réservoirs terrestre et atmosphérique sur des tourbières (Hargreaves et al., 2003; Hirano et al., 2009; Pullens et al., 2016; Syed et al., 2006). À l'inverse, les exports de carbone organique fluviaux ont été moins fréquemment intégrés dans le bilan carbone de tourbières. Toutefois, le faible nombre d'estimations a permis de révéler l'ordre de grandeur de ces flux de CO qui s'avère être bien supérieur aux flux latéraux inorganiques (Dinsmore et al., 2013; Leach et al., 2016) mais similaire aux taux d'accumulation de la matière organique dans les tourbières considérées (Nilsson et al.,

2008; Roulet et al., 2007). Plusieurs études rapportent également leur grande variabilité interannuelle (Clark, 2005; Dinsmore et al., 2013; Leach et al., 2016).

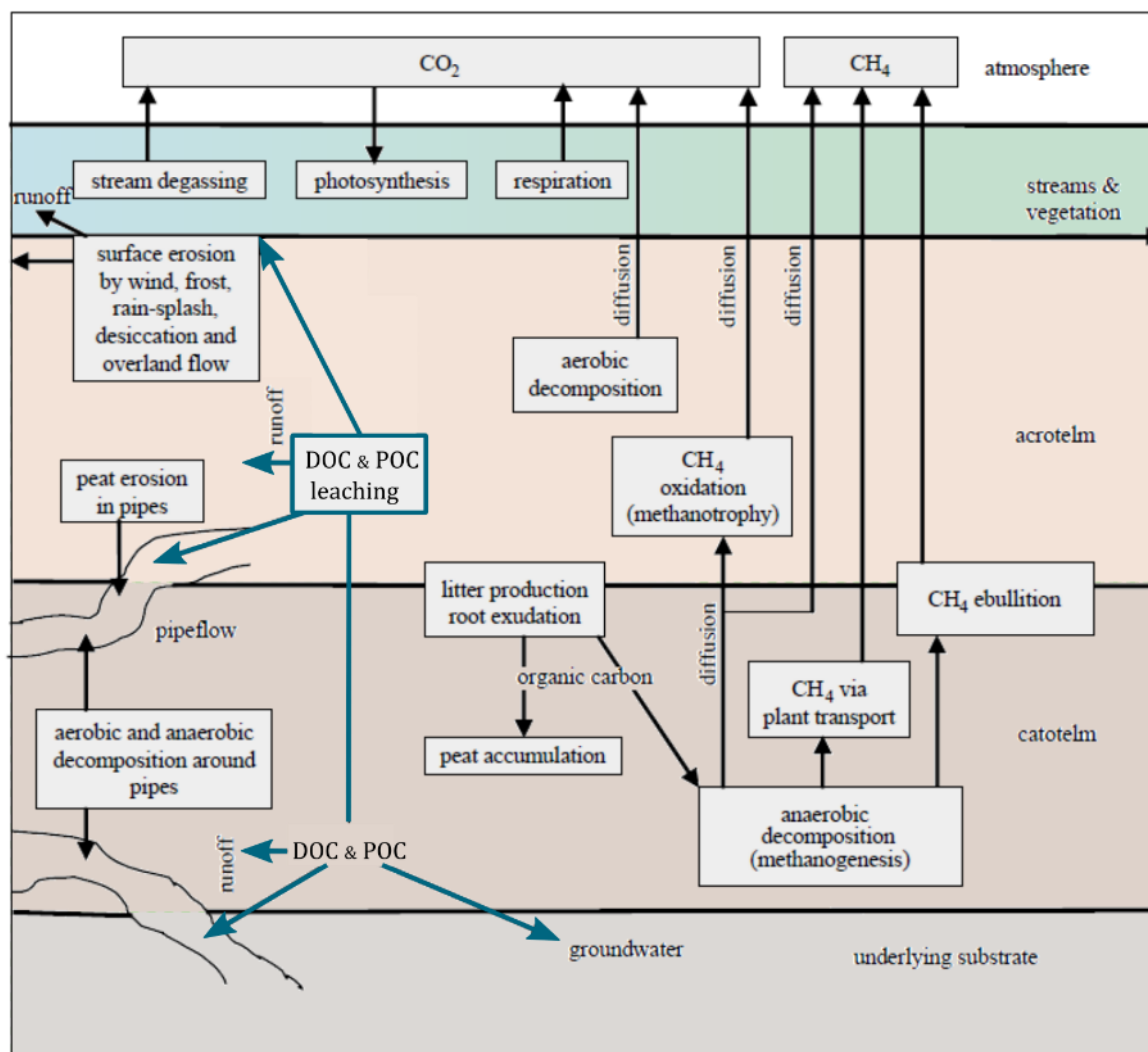


Figure 6 Composition du cycle du carbone dans les tourbières. Schéma adapté de Holden (2005)

1.5 IMPACT DE L'HOMME SUR LE BILAN CARBONE DES TOURBIERES

De par ses activités agricoles, industrielles ou de loisirs, l'homme a continuellement impacté les tourbières et/ou les bassins versants les accueillant (Ramchunder et al., 2009; Sjögren et al., 2007; Takakai et al., 2006). Ces impacts peuvent être directs et locaux (drainage, déforestation, extraction, brûlis, remblaiement...) ou indirects et globaux (dépôt atmosphérique, changement climatique) ; or, tous peuvent influencer l'accumulation de matière organique dans les tourbières. Sur l'ensemble des tourbières de la planète, 12% sont considérés comme des sites dégradés - n'accumulant plus de tourbe. En Europe ce chiffre atteint 44% du fait des grandes expansions de surface agricoles et urbaines (Bonn et al., 2016). Dans un état de dégradation avancé, les tourbières non seulement ne stockent plus mais peuvent devenir d'importantes sources irréversibles de carbone. Ainsi, Joosten (2009) estime que la dégradation des tourbières participe à hauteur de 5 % aux émissions globales de CO₂ vers le compartiment atmosphérique. Les flux de

CO sont un des termes du bilan carbone des tourbières qui peut à la fois limiter l'accumulation de matière organique dans les sols et contribuer en partie aux émissions de CO₂ atmosphérique (Billett et al., 2015; Dawson et al., 2004). Plusieurs cas d'étude rapportent des variations quantitatives et qualitatives de CO à l'exutoire des tourbières suite à des interventions humaines dans les bassins versants considérés (Clay et al., 2012; Nieminen, 2004). Par exemple, Clutterbuck and Yallop, (2010) expliquent les augmentations de concentrations de COD observées dans des bassins versants tourbeux britanniques par la fréquence accrue des brulis dans ces zones fréquentées pour la chasse. En région tropicale, Moore et al. (2013) rapporte des flux de CO 50 % plus importants à l'exutoire de bassins versants déforestés et drainés que sur des zones non impactées. Aussi en fonction de leur intensité et de leurs caractéristiques, les activités anthropiques locales peuvent avoir des répercussions plus ou moins diffuses dans le temps sur les exports de CO dans les eaux de surface comme le résume Clark et al. (2010) dans la Figure 7, qui n'est pas spécifique aux tourbières.

Driver		Process			Spatial Scale				Temporal Scale				
		Production	Solubility	Transport	Global	Regional	Catchment	Site	Millennia to Centuries	Decadal	Inter-annual	Seasonal	Episodic
Ecosystem properties	Geology	✓	✓	✓			↔		↔				
	Topography	✓	✓	✓			↔		↔				
	Soil (inc. wetland)	✓	✓	✓			↔		↔				
	Vegetation	✓	✓	✓			↔		↔				
Climate/Weather	Temperature	✓	✓	✓	↔								
	Rainfall	✓	✓	✓		↔							
	Snow	✓	✓	✓		↔							
Atmospheric deposition	Nitrogen	✓	✓			↔							
	Sulphur	✓	✓			↔							
	Chloride	✓	✓			↔							
	"Seasalt"	✓	✓			↔							
Land management	Forestry	✓	✓				↔						
	Drainage	✓	✓	✓			↔						
	Controlled burning	✓	✓				↔						
	Liming	✓	✓				↔						

Figure 7 Variations temporelles et spatiales des paramètres contrôlant les concentrations de carbone organique fluvial dans les eaux de surface. Table extraite des travaux de Clark et al. (2010)

1.6 QUANTIFICATION DES FLUX DE CARBONE ORGANIQUE DANS LES EAUX DE SURFACE

Méthodologiquement, appréhender les flux de carbone organique dans les eaux de surface reste une tâche complexe et multidisciplinaire, reposant sur l'échantillonnage et l'analyse en laboratoire de la composition chimique des eaux ainsi que sur l'évaluation du débit des cours d'eau (Hope et al., 1997; Walling and Webb, 1985). À l'exutoire de tourbières, les premières estimations de flux de carbone fluvial remontent au début des années 1980 (McKnight et al., 1985; Urban et al., 1989) et reposent sur un échantillonnage de l'eau hebdomadaire ou mensuel. En outre, sur certains sites boréaux ces méthodes ne peuvent pas être employées sur une année complète du fait de conditions climatiques limitantes (gel, manteau neigeux) (Moore, 1987). Parallèlement, le développement de nouvelles technologies optiques, utilisant les propriétés de fluorescence et d'absorbance de la matière organique dissoute (Coble, 1996; Cumberland and Baker, 2007; De Haan and De Boer, 1987), a permis de mesurer *in situ* et à haute fréquence les concentrations de CO dans les eaux de surface (Saraceno et al., 2009; Strohmeier et al., 2013). Ces méthodes ont révélé des variabilités insoupçonnées de concentration de CO notamment lors

d'évènements de quelques dizaines d'heures, soudains et intenses (Jeong et al., 2012; Pellerin et al., 2011) qui viennent renforcer le concept de moments biogéochimiques intenses («Hot moments» en anglais) décrit par McClain et al., (2003). À l'exutoire des tourbières, des variations similaires de concentration sont observées (Tunaley et al., 2016; Worrall et al., 2002) à l'échelle événementielle, ce qui questionne la justesse des flux de CO estimés à basse fréquence, notamment sur des sites où les conditions hydro-climatiques sont très variables au fil des saisons (i.e. zones boréales ou montagneuses).

1.7 CONTEXTE D'ETUDE ET QUESTIONS SCIENTIFIQUES

Cette thèse a pour objectif d'améliorer la connaissance des dynamiques du carbone organique à l'exutoire des tourbières ainsi que de déterminer la contribution de ces dernières aux exports de matière organique dans les eaux de surface. Pour ce faire, ces travaux de doctorat ont notamment consisté à instrumenter et étudier deux tourbières dans le massif pyrénéen français qui ont subi, pendant la période d'étude, des perturbations caractéristiques des pratiques d'exploitation de la montagne, à savoir une coupe forestière et un brulis pour maintenir ouvert le paysage. L'originalité de ces travaux réside en premier lieu dans le déploiement pluriannuel de capteurs optiques *in situ*, permettant le suivi à haute fréquence des concentrations de carbone organique dissous et particulaire dans les eaux drainant les tourbières. Ces travaux se distinguent dans un second temps par le fait qu'ils s'établissent en zone de montagne et qu'ils viennent compléter le faible nombre d'études caractérisant les flux de carbone sur des tourbières d'altitude. Enfin, cette thèse tient à apprécier l'influence d'activités anthropiques locales sur les flux de carbone à l'exutoire des tourbières. Pour ce faire, l'analyse de cas d'études pyrénéens est complétée par une revue de littérature menée à l'échelle globale sur les tourbières.

Ainsi, les questions scientifiques qui ont guidé ces travaux ont été :

- Dans quelle mesure les tourbières de montagne (pyrénéennes) exportent du carbone organique vers les eaux de surface ? Ces exports sont-ils comparables aux tourbières de plaine (boréales, tempérées, tropicales) ?
- Quels sont les mécanismes qui contrôlent les exports de carbone organique vers l'exutoire des tourbières ?
- Quels sont les mécanismes qui contrôlent les concentrations en carbone organique dissous à l'exutoire des tourbières ?
- Comment certaines activités anthropiques locales peuvent-elles influencer les exports de carbone organique dissous à l'exutoire des tourbières ?

1.8 STRUCTURE DU DOCUMENT

La présente thèse est organisée en 8 chapitres dont trois (n°3,4 et 6) sont écrits sous forme d'articles scientifiques :

- Le chapitre 2 introduit les sites d'études et les activités anthropiques qui ont pu y être observées. Ce chapitre présente également le matériel et les méthodes d'instrumentations, de collectes et d'analyses employées durant cette thèse.
- Le chapitre 3 rapporte les évaluations de flux de carbone organique spécifique aux tourbières étudiées et identifie les mécanismes contrôlant ces exports.

- Le chapitre 4 s'intéresse aux variations de concentration de COD observées à l'exutoire des tourbières et propose une modélisation statistique basée sur l'instrumentation haute fréquence disposée sur les sites d'études.
- Le chapitre 5 évalue l'influence d'activités anthropiques menées dans les bassins versants pyrénéens étudiés. Il intègre à la fois une partie conceptuelle et une partie de présentation de résultats issus du suivi de l'effet de la coupe forestière et du brulis sur le carbone organique des eaux de surface.
- Le chapitre 6 expose les résultats issus d'une revue de littérature et propose un modèle traitant de l'influence des activités anthropiques locales sur les flux spécifiques de COD à l'exutoire des tourbières dans le monde.
- Le chapitre 7 aborde sous un angle critique et met en perspective les résultats acquis durant cette thèse sous la forme d'une discussion générale.
- Le chapitre 8 résume et conclut ce document

Cœur du travail scientifique, les chapitres n°3,4,5 et 6 ont été intégrés à ce manuscrit en langue anglaise. Toutefois, un titre et résumé en langue française sont disposés en introduction de chacun de ces chapitres.

L'ensemble des références bibliographiques est compilé en fin de document.

Chapitre 2

Contexte expérimental

2.1 SITES D'ETUDE

Ce travail de thèse a consisté au suivi hydrologique et biogéochimique des tourbières de Bernadouze et du col d'Ech, toutes deux situées sur le versant français des Pyrénées. Le présent chapitre décrit succinctement ces deux sites d'études.



Figure 8 Localisation des sites d'études dans le massif Pyrénéen

2.1.1 TOURBIERE DE BERNADOUZE

La tourbière de Bernadouze se situe en France dans les Pyrénées ariégeoises (09) sur la partie occidentale de la commune de Suc et Sentenac ($42^{\circ}48'9''N$; $1^{\circ}25'25''E$). Localisée à 1343 m d'altitude, en contrebas du port de Lers (1519 m) (Figure 9), la tourbière est encadrée par la forêt de Freychinède au Sud et par le massif forestier de Bernadouze à l'Est dont elle tire son nom. Située sur la faille Nord-Pyrénéenne, la tourbière repose sur une discontinuité géologique particulière intégrant au Sud le massif du Mont Ceint (2088 m) composé de roches calcaires du crétacé et au nord le massif du pic des Trois Seigneurs composé de granites formés durant l'ère primaire (Ternet et al., 1997). La faille Nord Pyrénéenne est issue de la compression de la chaîne pyrénéenne qui a également contribué à l'exhumation de roches métamorphiques spécifiques (Lherzolite) observées sur les pourtours de la zone d'étude (Figure 22). Localisée à proximité de cette discontinuité géologique, la tourbière s'est développée à l'amont d'un verrou granitique par atterrissement (Manneville, 2016) d'un lac post glaciaire (Jalut et al., 1982). La turfigénèse a débuté il y a 9000 ans sur ce site où la profondeur moyenne de tourbe est estimée à 2m. Certains relevés enregistrent toutefois des accumulations de tourbe beaucoup plus importantes, pouvant atteindre parfois plus de 9 m (Reille, 1990). La tourbière de Bernadouze couvre une surface de 4,7

ha et son exutoire délimite un bassin versant topographique de 1,4 km² qui s'étend principalement sur le versant septentrional du Mont Ceint. Pentu, ce bassin versant est caractérisé par une inclinaison moyenne de 50%. Depuis le pourtour de la tourbière et jusqu' à 1800 m environ, les pentes du bassin versant sont principalement occupées par des hêtraies laissant progressivement place à des prairies sèches et des éperons rocheux à des altitudes supérieures. Formé de roches calcaires, le bassin versant alimente un réseau karstique souterrain via des pertes hydrologiques qui détournent l'écoulement de l'eau d'un ruissellement de surface. Ce genre de phénomène est couramment observé dans le massif adjacent de Lherz (Anon, 2017; Vieville, 1983).

La tourbière et ses environs sont soumis à des influences climatiques océaniques qui peuvent être très contrastées en fonction du relief et des versants d'exposition (Gazelle, 1989). Sur le site de Bernadouze, la moyenne des précipitations annuelles entre les années 2015 et 2018 est évaluée à 1797±265 mm alors que la température moyenne annuelle atteint 7.9±0.3 °C (Gascoin and Fanise, 2018). Des températures négatives et des épisodes neigeux sont régulièrement observés entre les mois de Décembre et Mai à cette altitude. Un manteau neigeux est observé sur la tourbière en moyenne 85 jours par an (Gascoin et al., 2015). Ce dernier peut atteindre des hauteurs d'accumulation de neige de plus de 2m en fonction des précipitations et de la remobilisation de la neige par le vent. La source des Chasseurs qui jaillit sur le contrefort Sud du site alimente tout au long de l'année le ruisseau principal traversant la tourbière. Les variations hydrologiques observées à l'exutoire de la tourbière sont typiques d'un régime pluvio-nival avec des hauts niveaux d'eau de mars à juin suite à la fonte des neiges, un étiage au début de l'automne et de faibles hauteurs d'eau en hiver. L'alimentation hydrologique de la tourbière est donc régie par les précipitations mais également par le ruisseau et d'autres écoulements de surface, ce qui permet de classer le site de Bernadouze dans les tourbières minérotrophes soligènes (Joosten, 2009; Manneville, 2016). Fortement influencée par les roches carbonatées du bassin versant, l'eau qui s'écoule à l'exutoire de la tourbière est peu acide (6,5<pH<7,5). La végétation sur le site est typique d'une tourbière minérotrophe alcaline avec une présence notable de sphaignes (*Sphagnum subnitens* *Sphagnum compactum*) associées à d'autres espèces telles que *Carex demissa* ou *Equisetum fluviatile* (Henry et al., 2014). Toutefois, plusieurs mares et bombements de sphaignes acidiphiles (*Sphagnum palustre* et *Sphagnum capillifolium*) assortis de droséracées sont observables sur la partie occidentale de la tourbière. Ces bombements et l'élévation plus importante de cette partie de la tourbière comparée à l'ensemble du site, suggèrent qu'un processus progressif de transition entre un stade minérotrophe et un stade ombrotrophe est actuellement en cours sur cette zone. La végétation s'accumulant (tourbière active), elle se déconnecte petit à petit d'une alimentation hydrologique d'écoulement ou de nappe (Manneville, 2016) pour former un bombement typique des tourbières ombrotrophes, uniquement alimenté par des apports météoritiques.

Dans le bassin versant de Bernadouze, les premières modifications environnementales attribuées à une activité humaine remontent au début de l'âge de Bronze (~4000 ans BP)(Galop and Jalut, 1994) et consistent principalement en des coupes forestières et la formation de charbonnière (Foumou et al., 2018). Actuellement, la forêt domaniale de Bernadouze est gérée par l'Office National des Forêts qui, par des coupes partielles, favorise le développement d'une futaie irrégulière dans ces hêtraies. Concernant la tourbière de Bernadouze, il est fort probable qu'elle ait été utilisée comme aire de pâturage depuis l'âge du Bronze au vu des pressions pastorales

répertoriées dans la vallée depuis lors (Davasse, 2000; Galop et al., 2011). Brièvement exploitée pour la tourbe de chauffe par les habitants de la vallée du Vicdessos à la fin du 19^e siècle (Laboratoire de Chimie de Vicdessos, 1885), elle est depuis lors employée uniquement comme alpage d'estive par des éleveurs de la vallée de Suc et Sentenac. La tourbière est répertoriée réserve biologique domaniale depuis 1983 et site Natura 2000 depuis 2007. Elle fait l'objet de nombreux travaux de recherches interdisciplinaires (Allen et al., 2019; Deharveng, 2015; Erudel et al., 2017; Saulnier et al., 2019) dans le cadre de l'Observatoire Homme Milieu² (OHM) Pyrénées Haut-Vicdessos. La tourbière de Bernadouze fait partie des quatre tourbières métropolitaines suivies par le Service National d'Observation des Tourbières (SNO Tourbières) ; elle est également intégrée au réseau REPLIM³ d'observation transpyrénéen des lacs et tourbières.

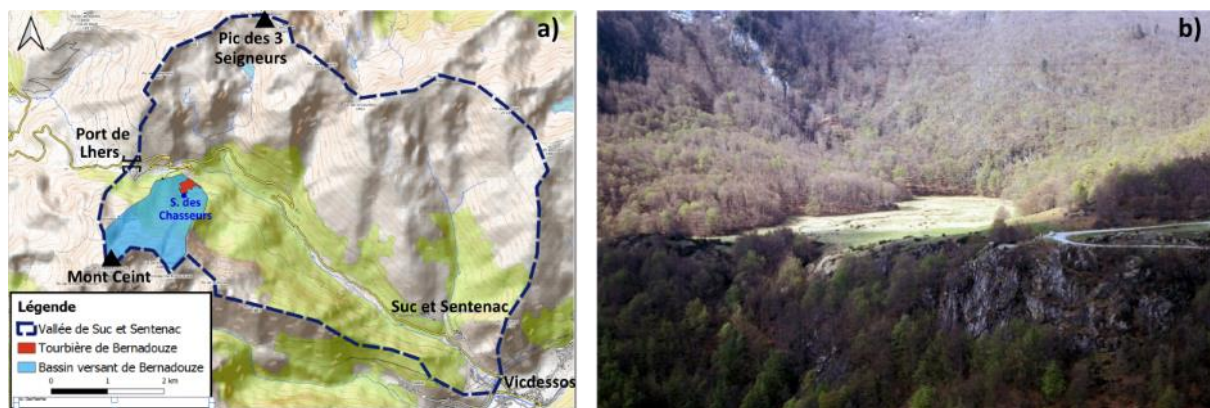


Figure 9 Le site de Bernadouze a) Carte topographique de la vallée de Suc et Sentenac (pointillés bleus) comprenant la tourbière de Bernadouze (aire rouge). Le bassin versant associé à l'exutoire de la tourbière est coloré en bleu b) Photographie de la tourbière de Bernadouze depuis le versant Sud du Pic des Trois seigneurs (© D. Galop)

² L'observatoire Hommes-Milieus Pyrénées Haut-Vicdessos est un dispositif de l'Institut Ecologie et Environnement mis en place pour étudier la résilience et les changements économiques, écologiques et sociétaux de la vallée du Vicdessos et de la haute vallée des Gaves suite à la déstructuration contemporaine de leur système agro-pastoral et industriel. Support de travail transdisciplinaire il s'étend géographiquement sur la vallée du Haut-Vicdessos dans le département de l'Ariège (09) mais aussi sur la Vallée des Gaves en amont de la ville de Lourdes dans les hautes Pyrénées (65).

http://w3.ohmpyr.univ-tlse2.fr/presentation_ohm.php

³ L'observatoire REPLIM est un dispositif transpyrénéen de recherche académique qui a pour objectif de caractériser les changements climatiques et leurs impacts sur les lacs et tourbières des Pyrénées.

<https://opcc-ctp.org/fr/replim>

2.1.2 TOURBIERE DU COL D'ÉCH

La tourbière d'Ech, ou du col d'Ech, est localisée en France dans les Hautes-Pyrénées (65) sur la commune d'Omex (43°4'59"N ; 0°5'39"W). Située à 706 m sur les premiers contreforts du piémont pyrénéen, la tourbière appartient à la vallée de Batsurguère, est bordée à l'Ouest par le mont Cossaout (1099 m) et au Nord Est par le Soum d'Ech (913 m). Principalement composés de marnes calcaires, les deux sommets encadrent le col d'Ech (724m) et dominant un plateau morainique du Wurm (Villanova et al., 1970) sur lequel la tourbière est établie. Issue de l'atterrissement d'un lac post-glaciaire (Millet et al., 2012), la formation de la tourbière d'Ech a débuté il y a environ 8200 ans (Rius et al., 2012) et a conduit à l'accumulation de 3,30m de tourbe en son centre. La tourbière d'Ech s'étend sur 5,3 ha et son exutoire est associé à un bassin versant topographique de 0.8 km² comprenant le versant oriental du Cossaout et une partie du versant occidental du Soum d'Ech. Mêmes si quelques hêtraies sont installées autour de la tourbière, les prairies sèches et les pâturages recouvrent la majorité du bassin versant qui reste relativement ouvert même sur les sommets composés de lapiaz calcaires. Malgré l'existence d'un réseau karstique important dans le relief environnant de Saint Pé de Bigorre (Groupe Spéléologique Haut Pyrénéen de Tarbes, 2015), les pertes hydrologiques dans ce bassin versant semblent minimales (Chapitre 2.2.7.5). De par sa situation piémontaise et sa proximité des côtes landaises, la tourbière est soumise à un climat montagnard d'influence océanique. Sur la période 2015-2018, les précipitations annuelles s'élèvent en moyenne à 1242±386 mm et les températures moyennes annuelles à 11±0.2 °C sur le site d'Ech. Les chutes de neiges sont éparées et au maximum la couverture neigeuse ne persiste au sol qu'une dizaine de jours par an sur cette zone pyrénéenne (Gascoin et al., 2015).

La tourbière d'Ech est une des rares tourbières ombrotrophes recensées dans les Pyrénées (Malamoud, 2004). Elle n'est donc alimentée hydrologiquement que par dépôts météoritiques. Le ruisseau des Moules borde la tourbière sur son flanc oriental et collecte une partie des eaux ayant ruisselées en surface ou en profondeur dans la tourbe. Un réseau de drains plus petits encadre la tourbière au Nord et au Sud-Ouest, collecte également des écoulements issus de la zone tourbeuse et alimente le ruisseau des Moules. L'exutoire de la tourbière d'Ech est localisé à l'aval de la jonction du drain Sud-Ouest avec le ruisseau des Moules afin de prendre en compte l'ensemble des écoulements provenant de la tourbière. Du fait de l'enneigement limité sur cette partie du piémont pyrénéen, le régime du ruisseau des Moules est pluvial et se caractérise par un fort étiage en fin d'été et à l'automne et un maximum hydrologique en fin d'hiver. Les inventaires de végétation recensent de nombreuses espèces de sphaignes sur la tourbière d'Ech (*Sphagnum cuspidatum*, *Sphagnum rubellum*, *Sphagnum capillifolium* ...) mais aussi d'autres bryophytes (*Polytrichum commune* ou *Leucobryum glaucum*) ou droséracées inféodées aux tourbières bombées ombrotrophes. De nombreux touradons de *Molinia caerulea* et quelques ligneux (bouleaux, saules) tapissent également la surface de la tourbière (Infante Sánchez and Braun-Nogué, 2012).

Dans la vallée de Batsurguère, les premiers impacts anthropiques sur l'environnement sont datés vers 7100 ans BP. Ils correspondent aux premières conquêtes d'espaces agricoles par l'utilisation du feu, opérées au début du Néolithique dans le piémont pyrénéen (Rius et al., 2009, 2012). Même si ces conquêtes ont connues des périodes d'intermittence, elles se sont accentuées jusqu'à ouvrir complètement le bassin versant d'Ech par brulis ou exploitation sylvicole depuis l'ère médiévale (Galop, 2000) et ce jusqu'à l'époque contemporaine. En ce qui concerne la tourbière, elle a été et

reste toujours exploitée comme zone de pâture. Les reliquats d'un axe de drainage Nord-Ouest/Sud Est témoignent de la volonté d'abaisser le niveau de la nappe phréatique de la tourbière par le passé, mais ce dernier n'est pas daté. Au début des années 2000, une élimination de ligneux a été opérée sur la partie occidentale du site afin de stopper leur expansion sur la zone de tourbe. La tourbière a subi de nombreux brulis de surface afin de garder la zone ouverte mais aussi pour favoriser la pousse de plantes vasculaires plus appétentes pour le bétail. Cette pratique perdure aujourd'hui à un rythme annuel ou biennal à la fin de l'hiver. La tourbière est intégrée à la zone Natura 2000 « Granquet-Pibeste et Soum d'Ech » depuis 2003 et fait l'objet d'un suivi botanique et faunistique en collaboration avec l'exploitant agricole. La tourbière d'Ech appartient au territoire de l'OHM Pyrénées et s'intègre également dans le réseau REPLIM.



Figure 10 Le site du col d'Ech a) Carte topographique de la vallée de Batsurguère (pointillés bleus) comprenant la tourbière du col d'Ech (aire rouge). Le bassin versant associé à l'exutoire de la tourbière est surfacé en bleu. b) Photographie de la tourbière du col d'Ech depuis le sommet du Mont Cossaout

2.2 MATERIEL ET METHODES

Cette section passe en revue l'instrumentation disposée sur les sites d'études et décrit les méthodes d'analyses et de calculs qui constitue le fondement des articles scientifiques présentés *a posteriori* dans ce manuscrit. En fonction des sites, les données présentées couvrent des périodes différentes, elles ont été arrêtées le 1^{er} janvier 2019 à Bernadouze et le 23 mai 2019 à Ech.

2.2.1 SORTIES DE TERRAIN

Plus proche de Toulouse et mieux instrumentée, la tourbière de Bernadouze a fait l'objet d'un suivi plus régulier (37 sorties) que la tourbière du col d'Ech (18 sorties). Les conditions climatiques plus marquées en altitude sollicitent davantage les instruments de mesure ce qui explique aussi le suivi plus régulier sur le site d'étude ariégeois.

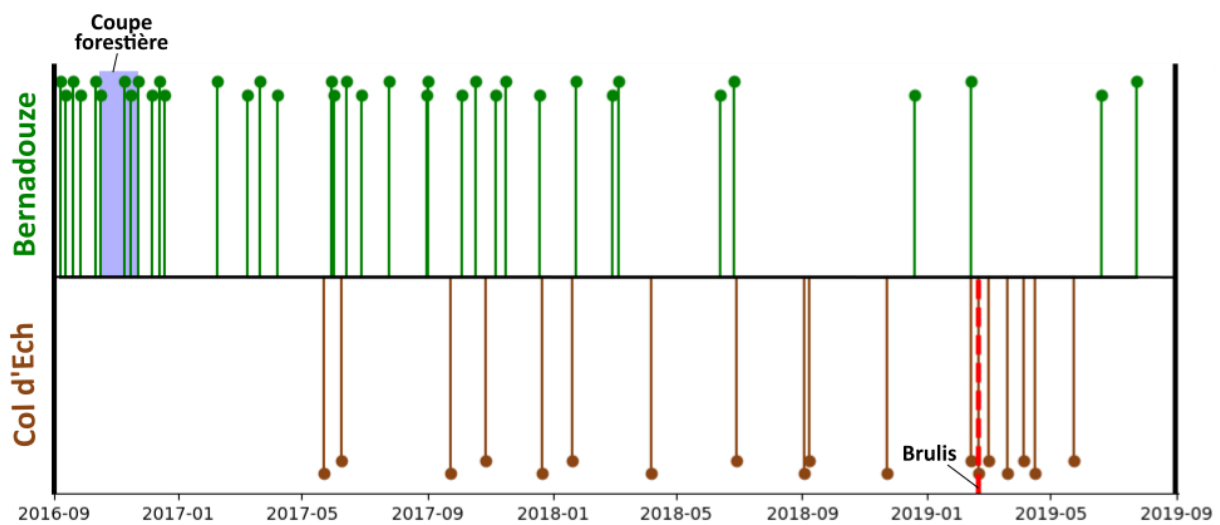


Figure 11 Sorties de terrain sur les sites d'étude. Frise chronologique répertoriant l'ensemble des sorties de terrain auxquelles j'ai pu participer durant ces trois années de doctorat. La coupe forestière dans le bassin versant de Bernadouze ainsi que le brulis sur la tourbière du col d'Ech sont décrits en section n°3 de ce chapitre

2.2.2 INSTRUMENTATION DU SITE DE BERNADOUZE

Le dispositif instrumental du site de Bernadouze comprend une station météorologique, un réseau de 10 piézomètres et deux sondes multi-paramètres immergées à l'amont et à l'exutoire de la tourbière. L'eau de la tourbière est régulièrement échantillonnée par des opérateurs en des points précis du bassin versant (en bleu sur la Figure 12).

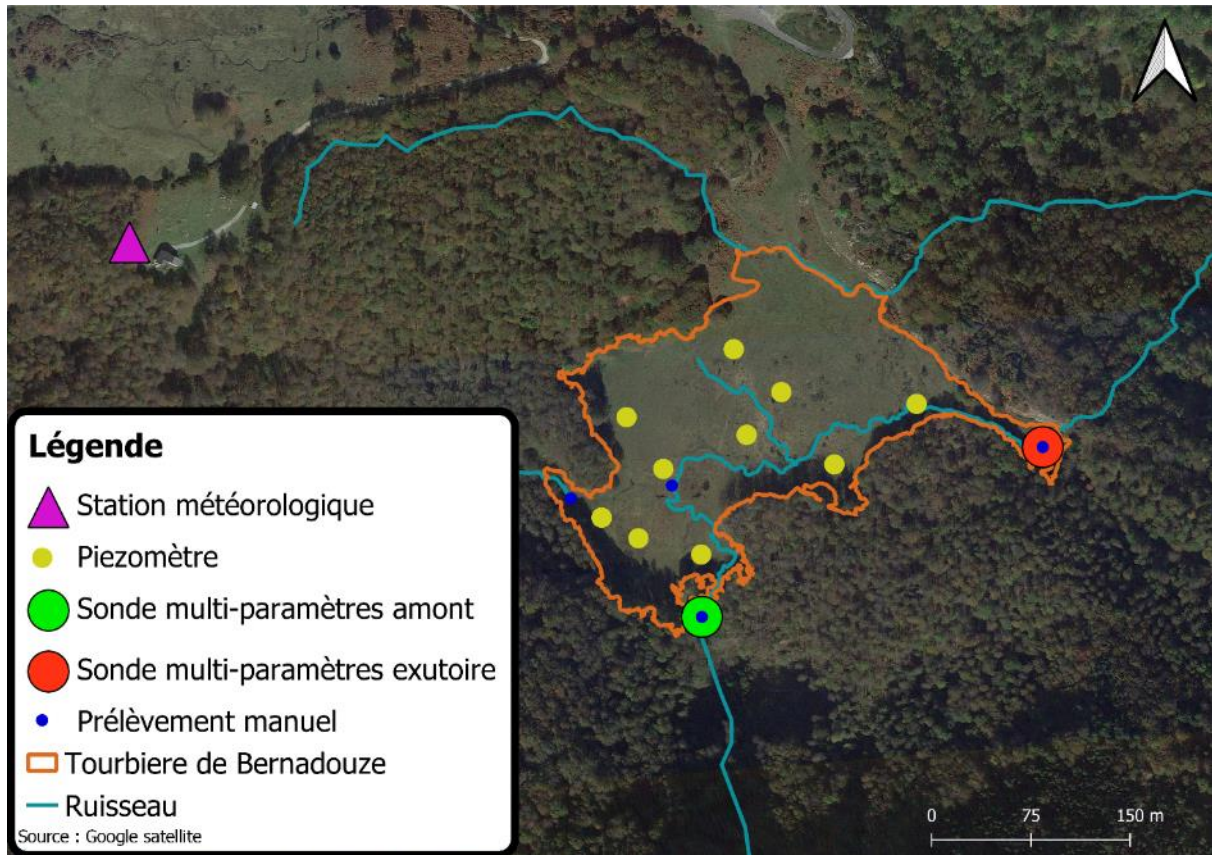


Figure 12 Instrumentation et points de prélèvements sur la tourbière de Bernadouze

2.2.3 INSTRUMENTATION DU SITE DU COL D'ÉCH

Le dispositif instrumental du site d'Ech comprend une station météorologique, un réseau de 5 piézomètres et d'une sonde multi-paramètres immergées à l'exutoire de la tourbière. L'eau de la tourbière est régulièrement échantillonnée par des opérateurs en des points précis du bassin versant (en bleu sur la Figure 13).

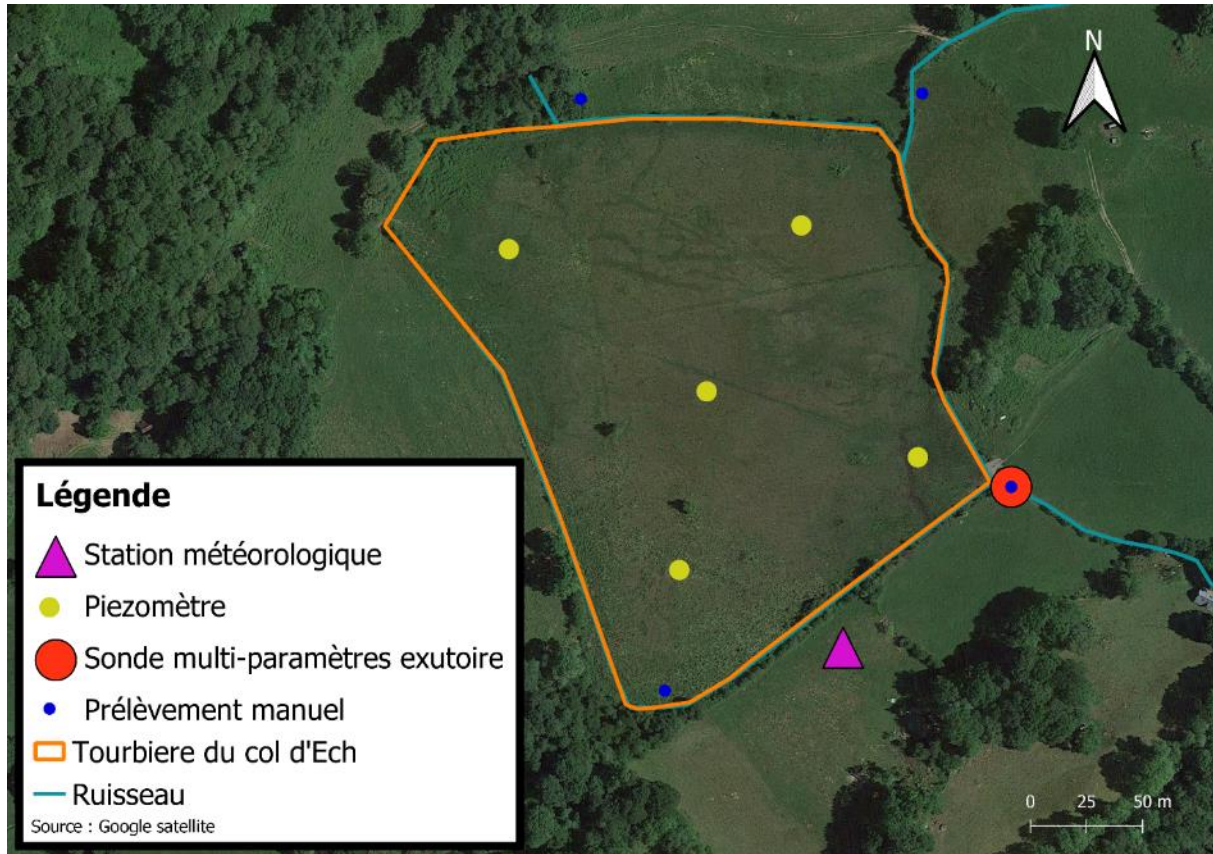


Figure 13 Instrumentation et points de prélèvements sur la tourbière du col d'Ech

2.2.4 SONDES MULTI PARAMETRES

2.2.4.1 DESCRIPTION GENERALE

L'originalité de ces travaux de thèse réside dans l'utilisation de sondes multiparamètres à haute fréquence pour observer les concentrations et les flux de matière organique dans les eaux drainant les tourbières de Bernadouze et Ech. Les sondes déployées sont toutes des sondes EXO 2 (YSI, USA).

Tableau 1 Installation et paramétrage des sondes EXO2 sur les sites de Bernadouze et Ech

Tourbière	Localisation sonde	Latitude	Longitude	Début des mesures	Fréquence échantillonnage
Bernadouze	Exutoire	42.8025776	1.4267351	17/12/2013	30 min
	Source des Chasseurs	42.80142726	1.423586465	09/09/2016	
Ech	Exutoire	43.082709	-0.092421	22/05/2017	

Chaque sonde est initialement équipée avec le même jeu de capteurs (table XX), introduite dans un support de protection en PVC puis est immergée horizontalement dans le cours d'eau étudié.

Tableau 2 Paramètres mesurés à haute fréquence par les sondes Exo2

Paramètre mesurés	Capteur	Unités	Précision
Fluorescence de la matière organique dissoute (fDOM)	Exo2, Ysi, USA _ fDOM sensor	RFU	±0.003
pH	Exo2, Ysi, USA _ pH sensor	mV	±0.1
Turbidité	Exo2, Ysi, USA _ Turbidity sensor	FNU	±5%
Température de l'eau	Exo2, Ysi, USA _ Conductivity/Temperature sensor	°C	±0.01°C
Conductivité	Exo2, Ysi, USA _ Conductivity/Temperature sensor	µS/cm	±1%
Pression relative de l'eau (P Sonde - P Atmosphérique)	Exo2, Ysi, USA _ Depth and Level sensor	psi g	±0,04%



Figure 14 Sonde multi-paramètres de mesure hydrologiques et biogéochimiques à haute fréquence (© L. Boithias)

Les supports sont construits au sein du laboratoire avec comme objectif de laisser s'écouler l'eau le long des capteurs le plus naturellement possible. Ils sont lestés et dimensionnés pour permettre une immersion totale de la sonde dans le ruisseau en lui garantissant une stabilité horizontale et verticale. L'alimentation de la sonde se fait soit par câblage à une batterie externe disposée à l'abri sur la berge, soit par piles internes à la sonde. Le câble reliant la sonde à la berge est également

composé d'un tuyau de mise à l'atmosphère qui permet à la sonde de mesurer la hauteur d'eau submergeant la sonde par différentiel de pression. En plus de son jeu de capteurs, la sonde est équipée d'un système de balais rotatif qui permet de nettoyer les instruments (optique notamment) avant chaque mesure. Les données mesurées par les capteurs sont stockées dans la mémoire interne de l'appareil puis relevées lors de missions de terrain effectuées par le personnel du laboratoire. Ces missions sont également utiles à la maintenance générale du dispositif notamment pour renouveler les batteries d'alimentation, nettoyer les supports et calibrer les capteurs qui le nécessitent (pH, conductivité).

Des travaux préalables à la thèse ont permis d'évaluer la dynamique des événements hydrologiques et biogéochimiques à l'exutoire de ces tourbières de montagne. Courts et intenses, ces événements durent en moyenne une trentaine d'heures. La fréquence d'échantillonnage a donc été réglée pour l'ensemble des sondes à un pas de temps de 30 minutes. Cette fréquence est adaptée aux dynamiques préalablement décrites sans toutefois sur-échantillonner les mesures et consommer de l'énergie inutilement.

Durant la période de thèse, une maintenance complète des deux sondes disposées à Bernadouze a été effectuée en laboratoire entre le 28 février et le 06 mars 2018 (période de mesure habituellement « creuse » sur ce site). Au cours du mois de Mai 2018, la plus ancienne des deux sondes disposées à l'exutoire de Bernadouze est tombée en panne. Afin de pérenniser les mesures en ce lieu, il a été décidé de remplacer cette sonde par son homologue préalablement disposée à la source des Chasseurs. Ainsi depuis Juin 2018, seule une seule sonde est disposée à Bernadouze en attendant le retour d'usine de la sonde défectueuse.

2.2.4.2 CAPTEURS OPTIQUES

Les concentrations de carbone organique dissous et de matières en suspension sont estimées à haute fréquence *via* l'utilisation de capteur optique disposée sur la sonde multi-paramètre (Tableau 2). La fluorescence de la matière organique dissoute (fDOM) est utilisée comme proxy du carbone organique dissous, la turbidité est utilisée comme proxy de la matière en suspension. (Chapitre 2.2.8.6)

- Le capteur de fluorescence est paramétré en usine pour exciter la matière organique dissoute dans l'intervalle de longueur d'onde $\lambda_{ex}=365\pm 5$ nm et pour enregistrer les photons réémis par fluorescence par cette même matière organique dissoute dans l'intervalle $\lambda_{em}=480\pm 40$ nm. L'intensité de l'émission dépend de la concentration des composants organiques fluorescents en solution. Les longueurs d'onde d'émission et d'excitation utilisées correspondent au spectre de fluorescence associé aux composés humiques (Pic C) de la matière organique dissoute (Figure 15). Ce spectre est couramment utilisé pour caractériser la fluorescence de la matière organique dissoute dans les eaux de rivières (Baker et al., 2007; Carstea et al., 2010; Coble, 1996).

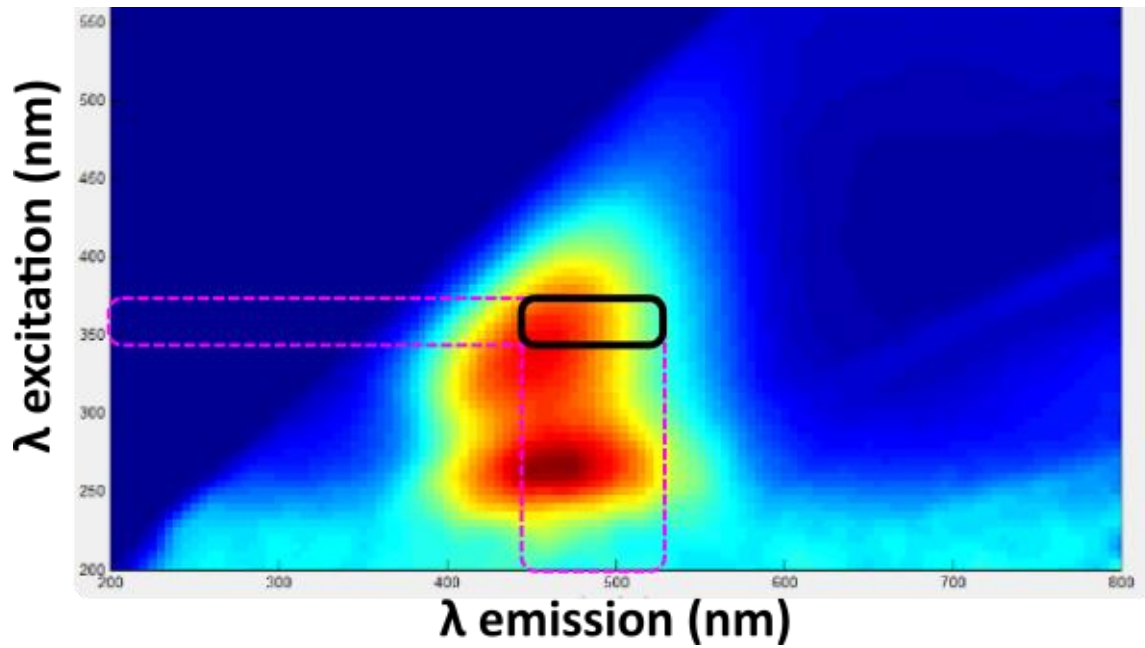


Figure 15 Matrice d'émission/excitation de fluorescence d'un échantillon d'eau prélevé sur le site de Bernadouze.. L'intervalle de mesure (encadré noir) correspond au pic C de fluorescence caractérisant les composés humiques de la matière organique,

- Le capteur de turbidité de type néphélométrique (ASTM International D7315- 07a) utilise un rayonnement proche de l'infra-rouge $\lambda_r=860\pm 15$ nm. Il détecte la lumière diffusée par les particules présentes en solution sous un angle de 90° par rapport à un rayon lumineux incident. L'intensité de la lumière diffusée renseigne sur la concentration des matières en suspension (MES).

2.2.5 SUIVI METEOROLOGIQUE

2.2.5.1 BERNADOUZE

Deux stations météorologiques (hors et sous couvert forestier) sont installées depuis l'automne 2013 sur le contrefort occidental dominant la tourbière de Bernadouze (Gascoin and Fanise, 2018). La mise en place, le suivi ainsi que la maintenance des stations sont effectuées par le personnel du laboratoire CESBIO de Toulouse. Les stations font partie d'un réseau de mesure des niveaux d'enneigement dans les Pyrénées et de l'Observatoire Spatial Régional (OSR) Sud-Ouest. Elles comportent entre autres, un capteur de précipitation (pluviomètre à auget chauffé), des capteurs de température et de rayonnement hors et sous couvert forestier. Les données sont enregistrées au pas de temps semi-horaire puis transférées via un modem GPRS dans une base de donnée spécifique du CESBIO. Dans le cadre de cette thèse, seules les données issues de la station hors couvert forestier ont été considérées afin de corrélérer au mieux aux conditions hors couvert établies sur la tourbière de Bernadouze.

Tableau 3 Station météorologique de Bernadouze hors couvert forestier

	Tourbière	Latitude	Longitude	Début des mesures	des	Fréquence échantillonnage
Station météorologique	Bernadouze	42,8040	1,4183	24/09/2013		30 min
	Ech	43,0819	-0,0933	03/10/2014		1h

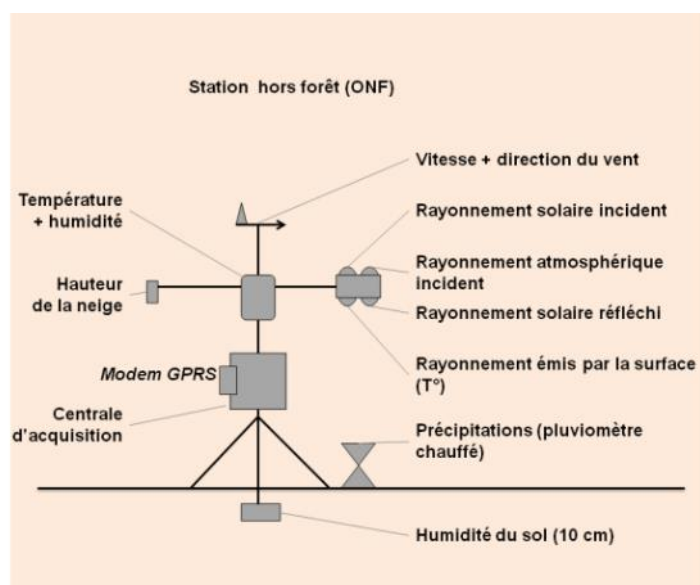


Figure 16 Station météorologique de Bernadouze – © Schéma Pascal Fanise, CESBIO 2014

Suite à des problèmes d'alimentation, de capteurs défectueux ou de dégradation due à la présence d'animaux sur les sites d'études, les données météorologiques n'ont pas pu être collectées à plusieurs périodes (données manquantes de précipitation=334 jours cumulés, de température de l'air=56 jours cumulés. Les données manquantes ont été recalculées à partir de données enregistrées dans les stations météorologiques les plus proches du site de Bernadouze. Les précipitations quotidiennes ont été estimées *via* les paramètres d'un modèle linéaire reliant le cumul des précipitations quotidiennes enregistrées à Saint Giron (414 m.a.s.), 42°58'58"N,

1°8'45"E) à celui enregistré à la station de Bernadouze. La température de l'air hors couvert forestier a été estimée au pas de temps horaire en s'appuyant sur une corrélation entre les relevés de température de la station voisine sous-couvert forestier et celle hors couvert (Tableau 4).

Tableau 4 Modèle de précipitation et température pour combler les données météorologiques manquantes à Bernadouze

Donnée estimées Bernadouze	Données d'entrée	a (pente)	b (ordonnée à l'origine)	R ²	p-value	Nombre d'observations
Précipitation quotidienne	Précipitation quotidienne Saint Girons	1.81		0.99	<0.001	1125
Température horaire	Température horaire sous couvert forestier- Bernadouze	1.03	0.08	0.99	<0.001	40269

2.2.5.2 ECH

Une station météorologique plus restreinte (MicroStation Hobo, Onset Computer Corporation, USA) est installée sur le flanc Sud de la tourbière du col d'Ech depuis Octobre 2014. Cette station enregistre au pas de temps horaire la pluviométrie sous phase liquide ainsi que la température de l'air. Les données sont enregistrées sur un dispositif de stockage local et collectées tous les semestres.

Au col d'Ech, la station compte 581 jours cumulés hors-service. Les données quotidiennes de précipitations manquantes ont été estimées via la méthode des cumuls sur la base des relevés quotidiens effectués par un particulier à Ossen (517m, 43°4'0"N, 0°4'0"W), à deux kilomètres à vol d'oiseau de la tourbière. Les données horaires de températures ont été estimées *via* un modèle linéaire basé sur les enregistrements horaires de température de l'air de la station Météo France de Tarbes (360 m.a.s.l. 43°10'55"N, 0°0'2"W).

Tableau 5 Modèle de précipitation et température pour combler les données météorologiques manquantes à Ech

Données estimées Ech	Données d'entrée	a (pente)	b (ordonnée à l'origine)	R ²	p-value	Nombre d'observations
Précipitation quotidienne	Précipitation quotidienne Ossen	0.64		0.99	<0.001	142
Température horaire	Température horaire Tarbes	0.89	-0.39	0.88	<0.001	26155

2.2.6 SUIVI PIEZOMETRIQUE

Les tourbières de Bernadouze et du col d'Ech sont toutes deux équipées d'un réseau de piézomètres. Dix piézomètres ont été disposés à Bernadouze depuis novembre 2012 et cinq sur le site d'Ech depuis octobre 2014. Répartis de manière à intégrer les particularités topographiques de chaque tourbière, tous les piézomètres sont équipés de sonde DT-OTT (Allemagne) échantillonnant au pas de temps horaire la profondeur de la nappe phréatique ainsi que la température de l'eau dans la tourbière. Les données sont collectées dans la mémoire des appareils et extraites à une fréquence trimestrielle. Des mesures manuelles de profondeur de nappe sont effectuées au mètre ruban à une fréquence bi-mensuelle afin de surveiller la validité des valeurs indiquées par les différentes sondes.

Tableau 6 Réseau piézométrique disposé sur les tourbières de Bernadouze et du col d'Ech

Réseau piézométrique	Tourbière	Nombre de sonde	Début des mesures	Fréquence échantillonnage
	Bernadouze	10	09/11/2012	1h
	Ech	5	03/10/2014	1h

Plusieurs suivis topographiques à la mire et au niveau ont été effectués (2013, 2015, 2018 à Bernadouze et 2018 au col d'Ech) afin de déterminer l'altitude absolue de la tête des piézomètres. En parallèle des mesures manuelles de profondeur, la distance séparant la tête de l'obturateur du sol est relevée bimensuellement. Sur les deux sites, en raison des importantes profondeurs de tourbe, les piézomètres ne sont pas tous ancrés dans les dépôts sédimentaires situés sous la tourbière et des variations importantes de distance sol-obturateur ont été rapportées depuis leur installation. Les données de nivellement permettent de surveiller l'évolution des mouvements verticaux des piézomètres dans la tourbière et d'estimer la position relative de la nappe par rapport au sol (N). Pour un piézomètre bien ancré (Figure 17-a), cette dernière est estimée en retranchant la profondeur mesurée par la sonde (P) à la distance (D) moyenne sol-obturateur du piézomètre considéré. Pour un piézomètre instable (Figure 17-c et Figure 18), la variation de la distance moyenne sol-obturateur est linéairement répartie dans le temps sur chaque mesure de hauteur de nappe.

Equation 1 Niveau de nappe pour un piézomètre stabilisé topographiquement

$$N(t) = -(P(t) - \bar{D})$$

Equation 2 Niveau de nappe pour un piézomètre instable topographiquement

$$N(t) = -(P(t) - D(t)) = -P(t) + (a * t + b)$$

Avec a et b spécifique à chaque piézomètre et calculée sur une plage de variation continue.

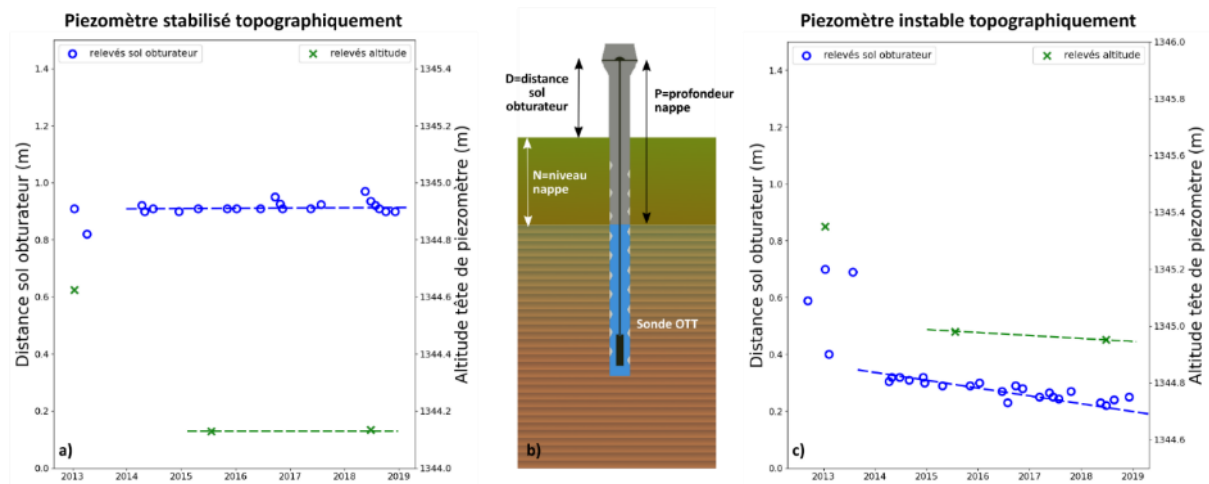


Figure 17 Correction du niveau piézométrique dans les tourbières. Suivi de la distance sol obturateur et de l'altitude de l'obturateur d'un piézomètre : a) stabilisé c) non stabilisé. B) Schéma d'un piézomètre et des différentes distances verticales permettant de connaître le niveau de la nappe phréatique à partir d'une sonde de pression immergée dans le piézomètre (i.e. $N=P-D$)

Dans la plupart des piézomètres instables, les variations d'altitude et de distance sol-obturateur au cours du temps ne suivent pas les mêmes pentes (Figure 17-c). Cela suggère que la surface de la tourbière peut également évoluer en altitude absolue, mettant en évidence des processus de gonflement/dégonflement à certains endroits de la tourbière. Ces variations de position absolue n'empêchent en rien le calcul de la position relative de la nappe par rapport à la surface du sol.



Figure 18 Comparaison des corrections de niveau piézométrique pour un piézomètre instable. La série temporelle verte (correcte) est calculée avec une distance sol-obturateur variable, la série temporelle rouge (incorrecte) est calculée avec une distance sol-obturateur fixe (utilisée pour un piézomètre stable).

2.2.7 SUIVI HYDROLOGIQUE

Sur les deux sites considérés, le suivi hydrologique consiste à déterminer la hauteur d'eau dans les cours d'eau afin de pouvoir estimer un débit d'écoulement. Ces estimations reposent sur un dispositif de mesure qui intègre des relevés manuels d'opérateurs et des relevés à haute fréquence automatisés.

2.2.7.1 SITES DE MESURES

Avant de mettre en place ces mesures, une première étape consiste à définir un site de mesure en fonction de la topographie et de la pérennité des cours d'eau tout au long de l'année. Il est nécessaire d'établir les mesures de débit au niveau d'un seuil ou une rupture de pente qui empêche l'élévation des eaux par submersion aval et assure une lame d'eau suffisante en période d'étiage. Afin d'assurer un dénivelé et/ou de canaliser l'eau dans un volume défini, certains travaux ont été menés afin de faciliter les mesures. A l'exutoire de la tourbière de Bernadouze, un seuil rectangulaire à contraction latérale en bois a été implanté en 2012 dans le lit de la rivière, perpendiculaire au sens d'écoulement de l'eau (Benoist and Birgand, 2002). Au point dit de la source des Chasseurs, le dénivelé naturel est suffisant pour ne pas modifier le lit de la rivière en vue d'effectuer des mesures de hauteur d'eau. Sur le site du col d'Ech, une bassine de relevés hydrologiques en polyester (2G Métrologie, France) a été mise en place à l'exutoire de la tourbière en 2015. Comme cette dernière ne crée pas de dénivelé suffisant pour former un seuil, le point de référence pour la mesure des débits se situe 150 m en aval de l'exutoire, au point dit CECH1. Ici, le ruisseau est canalisé puis chute à l'aval d'une conduite circulaire en béton.

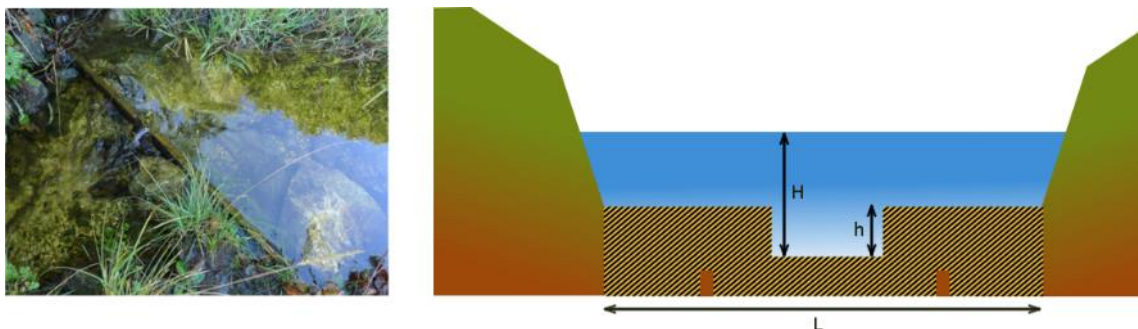


Figure 19 Seuil de mesure à l'exutoire de Bernadouze. Largeur $L=2.10$ m, hauteur de la contraction latérale $h=0.05$ m, largeur de la contraction latérale $=0.24$ m

2.2.7.2 HAUTEUR D'EAU

Sur chaque site de mesure considéré, un point de référence est utilisé pour mesurer au mètre ruban la hauteur d'eau dans le cours d'eau. Au début de l'année 2017, trois échelles limnimétriques ont été mises en place aux points : Ber3 et Chasseurs à Bernadouze et CECH1 à Ech. Toutes les mesures de hauteur d'eau à hautes fréquences enregistrées par les sondes Exo2 sont rapportées à une hauteur observée à l'échelle du seuil sur le site considéré. Une hauteur nulle au seuil traduisant une absence d'écoulement dans le cours d'eau.

2.2.7.3 DEBIT

2.2.7.3.1 Observations

Plusieurs mesures de débit ont été effectuées selon la méthode du traçage au sel (Gees, 1990). L'expérience consiste à déverser dans le ruisseau une masse M_0 de sel, dissous au préalable dans

un volume d'eau V_0 . Cette eau contient une concentration en sel C_0 . La masse de sel exporté par le ruisseau M_α se calcule en intégrant le produit du débit par la concentration en sel $C(t)$ entre t_0 et t_α . t_0 et t_α sont respectivement les instants où la concentration correspond à l'état initial du ruisseau avant et après le déversement de solution salée. L'expérience est suffisamment courte pour que le débit Q_α du ruisseau ne varie pas. Si l'on admet que la masse injectée M_0 est égal à la masse restituée M_α on peut calculer le débit du ruisseau.

En pratique, on admet que la variation de conductivité électrique de l'eau observée en temps réel dans le ruisseau (pas de temps entre 1 et 10 secondes) est proportionnelle à la concentration en sel tel que $C(t) = K(\chi(t) - \chi_0)$

Équation 3 Evaluation du débit par traçage au sel et mesure de conductivité

$$M_0 = V_0 * C_0 = M_\alpha = Q_\alpha * \int_{t_0}^{t_\alpha} C(t) * dt$$

$$Q_\alpha = \frac{V_0 * C_0}{\int_{t_0}^{t_\alpha} C(t) * dt}$$

2.2.7.3.2 Courbes de tarages

Les courbes de tarage (relation hauteur / débit) ont été éditées grâce au logiciel xsecAnalyser (NRCS Water Quality and Quantity Technology Development Team, USA). En fonction de la pente, de la section transversale, de la rugosité des berges et du lit du cours d'eau, le logiciel édite des courbes de tarages spécifiques aux points considérés en utilisant l'équation de Manning-Strickler pour un écoulement uniforme.

Les débits observés permettent de vérifier les courbes de tarage théoriquement développées et d'affiner les paramètres de rugosité paramétrés dans le logiciel xsecAnalyser.

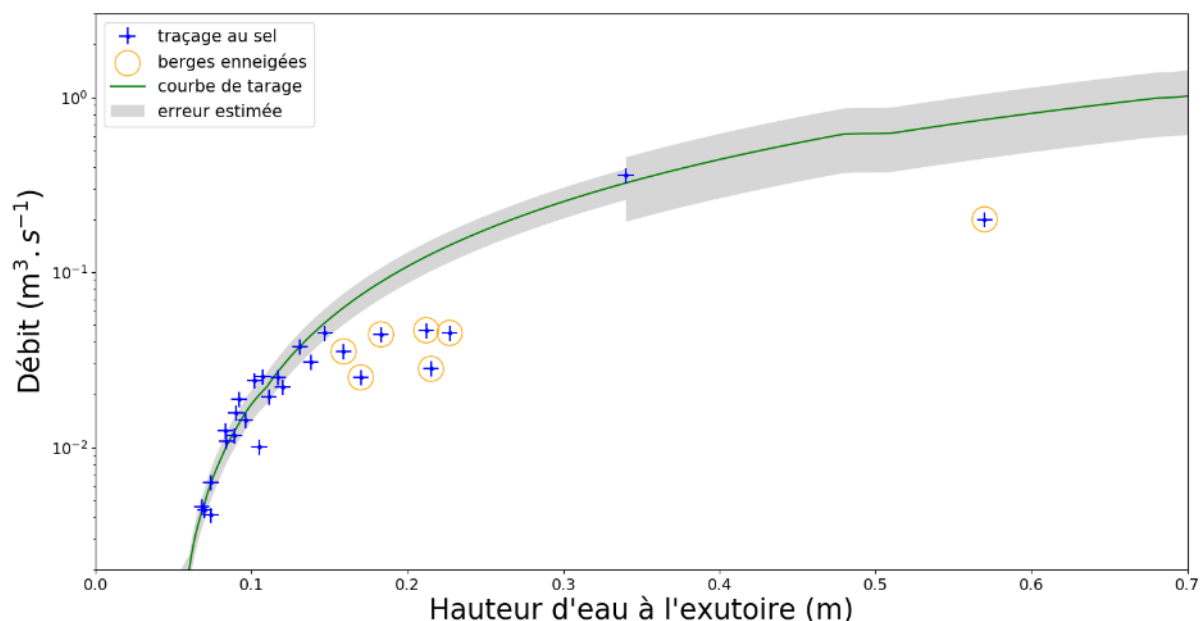


Figure 20 Courbe de tarage: à l'exutoire de Bernadouze

A Bernadouze (Figure 20), la plupart des points observés s'ajustent avec la courbe théorique. A la fin de l'hiver, la courbe de tarage semble modifiée, pour une même hauteur les débits sont plus faibles. Il semblerait que la canalisation de l'eau dans le manteau neigeux modifie la relation entre

hauteur de l'eau et niveau de débit sur les sites de mesures hydrologiques. Cette variation de la courbe de tarage est valable pour les épisodes hydrologiques intenses de fonte des neiges. Elle n'a pas été considérée dans nos calculs de débit au vu de la fenêtre temporelle limitée que représentent ces événements à l'échelle annuelle (entre 1 et 3 événement de 30 heures en moyenne par an).

2.2.7.3.3 Modélisation de données manquantes

Afin d'assurer une continuité dans les mesures de débit à haute fréquence lors des périodes de maintenance ou de panne des sondes Exo2, les données manquantes ont été complétées par la moyenne des débits sur l'ensemble de la période analysée.

Équation 4 Débit moyen

$$\bar{Q} = \int Q(t) * dt \frac{\sum_{i=1}^n Q_i * \Delta t_i}{\sum_{i=1}^n \Delta t_i}$$

with $\Delta t_i = 30 \text{ min}$

2.2.7.4 EVAPOTRANSPIRATION

L'évapotranspiration est une donnée qui a été estimée au pas de temps journalier sur les sites d'étude par application de la méthode de Penman-Montheay (Allen et al., 1998). Cette méthode calcule une évapotranspiration potentielle (ET0) pour une végétation de référence (hauteur de 0,12m, résistance extérieure de 701.-ms et un albédo de 0,23). Un coefficient Kc est souvent utilisé dans la littérature pour ajuster cette valeur ET0 de référence à l'évapotranspiration réelle grandement dépendante de la végétation observée sur site (Wang et al., 2007).

Équation 5 Evapotranspiration potentielle et coefficient de culture

$$ET = K_c * ET0$$

Dans le cas des tourbières, l'eau libre est à proximité de la surface du sol, ce qui minimise les périodes de stress hydrique. Les coefficients de référence peuvent toutefois varier de Kc=0.20 (Binet et al., 2013) à Kc=1,0 (Wu et al., 2010). Dans une tourbière de montagne située en Allemagne, Gerling et al. (2019) estime Kc à une valeur de 0,85 ce qui est comparable à d'autres estimations de Kc pour des tourbières à sphaignes (Lafleur et al., 2005). Ainsi, dans le cadre de cette étude nous considérerons le coefficient Kc=0,85.

La librairie « Evapotranspiration » (Guo et al., 2019) développée sous le logiciel R (R Core team, 2019) a été utilisée pour modéliser ET0 en s'appuyant sur le maximum de paramètres d'entrées disponibles. A Bernadouze, cela comprend au pas de temps horaire la température moyenne, l'humidité relative moyenne, la vitesse du vent à 2 mètres au-dessus du sol et enfin le rayonnement solaire incident horaire. Les autres paramètres sont estimés en fonction de la situation latitudinale, altitudinale et de l'humidité relative moyenne (Allen et al., 1998). A Ech, l'instrumentation météorologique est plus restreinte et les paramètres d'entrées utilisés n'incorporent que l'humidité relative (min et max) et la température (min et max) au pas de temps journalier.

Suite à des pannes répétées de la station météorologique du col d'Ech, ET0 n'a pas pu être estimée *via* cette librairie pour les années 2017 et 2018. Etant donné la stabilité de la moyenne des températures annuelles de 2015 à 2018 (11,1±0.2 °C) et la stabilité d'ET0 sur les périodes 2015

et 2016, la moyenne d'ET0 pour les années 2015 et 2016 a été reportée pour les années 2017 et 2018 dans l'objectif d'établir des bilans hydrologiques.

2.2.7.5 BILAN HYDROLOGIQUE

La formule générale du bilan hydrologique est appliquée de la façon suivante sur les sites d'étude :

$$P = Q + ET + \Delta S + I$$

où P correspond au cumul des précipitations, ET au cumul du volume d'eau évapotranspirée, Q au volume d'eau total écoulé à l'exutoire, ΔS la quantité d'eau stockée dans le système et I le cumul des pertes par infiltration vers les nappes d'eaux souterraines durant une année hydrologique. Chacun des termes est rapporté à la surface du bassin versant topographique considéré (unité=mm.an⁻¹ ou L.m⁻².an⁻¹).

En s'appuyant sur la stabilité inter annuelle du niveau piézométrique observé d'un hiver sur l'autre dans les tourbières, le coefficient ΔS de stockage d'eau est considéré comme nul sur les deux sites d'études et l'équation du bilan hydrologique devient :

$$P = Q + ET + I$$

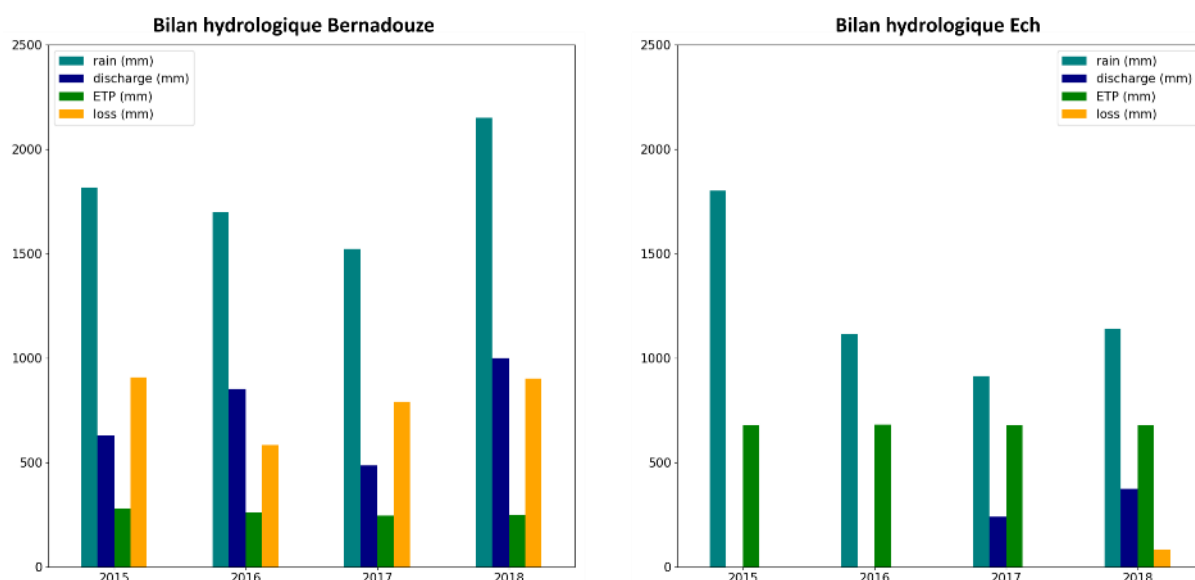


Figure 21 Bilans hydrologiques associés aux exutoires des tourbières de Bernadouze et Ech de 2015 à 2018. A Ech les valeurs d'ET de 2017 et 2018 correspondent à la moyenne des valeurs observées en 2015 et 2016. Le débit annuel de 2017 à Ech a été complété en complétant les données manquantes de débit par le débit moyen observé depuis l'installation de la sonde.

Tableau 7 Bilans hydrologiques associés aux exutoires des tourbières de Bernadouze et Ech de 2015 à 2018. Les étoiles signalent les chiffres modélisés

Année	Bernadouze				Ech			
	Précipitations (mm)	Débit (mm)	ETP (mm)	Pertes (mm)	Précipitations (mm)	Débit (mm)	ET0 (mm)	Pertes (mm)
2015	1816	629	280	907	1803		680	
2016	1698	853	260	585	1116		681	
2017	1523	487	245	790	913*	241*	680*	-8 ≈0
2018	2151	1000	249	901	1140*	375	680*	84

A Bernadouze le bilan hydrologique sur quatre années de mesure (Tableau 7) (2015-2018) révèle d'importantes pertes hydrologiques dans le bassin versant (44 % des précipitations en moyenne) et de faibles valeurs d'ET stabilisées en moyenne autour de 260 mm.an⁻¹. A l'inverse et même si les valeurs sont à considérer avec précaution, le bilan hydrologique sur les années 2017 et 2018 sur le site d'Ech rapporte de faibles pertes (<100mm), une ET0 beaucoup plus importante (~680 mm) et un débit annuel 2.5 fois moindre. Les fortes pertes observées à Bernadouze reposent sur la nature karstique du bassin versant dans lequel de nombreux gouffres ou autres points d'infiltrations sont répertoriés (Bence and Guillot, 1998; Vieville, 1983). A Ech, malgré un socle calcaire, les infiltrations restent faibles et permettent de considérer le bassin versant topographique comme l'aire hydrologique contributrice de l'exutoire de la tourbière. La différence d'ET entre les deux sites peut s'expliquer de par le gradient altitudinal séparant les deux tourbières mais aussi de par leur différente exposition au rayonnement solaire incident : Bernadouze étant située sur un versant nord contrairement à Ech située sur un versant Sud. En outre l'absence de données de radiation lumineuse à Ech ne permet pas de prendre en compte l'atténuation lumineuse créée par le relief environnant, ce qui peut potentiellement surestimer les valeurs d'ET0 calculées. Les valeurs d'ET0 annuels restent toutefois dans la gamme des valeurs observées sur des écosystèmes montagnards à des altitudes similaires dans les Alpes (Henning and Henning, 1981) et dans les Pyrénées (Chaouche et al., 2010). D'après ces bilans il est clair que les deux tourbières ne sont pas soumises au même régime de précipitations annuelles. Hormis en 2015, les précipitations sont nettement plus abondantes à Bernadouze qu'à Ech ce qui s'explique entre autre par la différence d'altitude entre les deux sites (~600m). Des gradients altitudinaux de précipitations sont couramment observés dans les Pyrénées (Gazelle, 1989; Le Roux et al., 2016) et les massifs montagneux en général (Henning and Henning, 1981). Ce phénomène s'explique par la retenue des masses nuageuses le long des reliefs et la formation de nuage orographiques (Houze Jr., 2012) qui accentuent les précipitations sur les zones élevées. La différence de précipitation semble également se retranscrire sur les débits annuels, plus forts à Bernadouze. L'apport en eau plus important et le relief plus escarpé du bassin versant ariègeois encouragent l'écoulement des masses d'eau moins susceptible d'être interceptées ou évapotranspirées.

2.2.7.6 INFILTRATIONS DANS LE BASSIN VERSANT

Plusieurs campagnes de terrain ont eu pour but de rechercher les exutoires des pertes hydrologiques mises en avant dans les bilans hydrologiques associés à l'exutoire de la tourbière de Bernadouze. Les travaux de Vieville, (1983) sur la source des Neuf Fontaines à Aulus les Bains,

8 km à l'ouest de Bernadouze suggèrent que la limite du bassin versant de ce système se trouve à proximité de la ligne de crête du col de Lhers, non loin de Bernadouze (Figure 22). Au vu de l'incertitude sur les limites des bassins d'alimentation de sources karstiques en contexte montagnard, il n'est pas exclu que la tourbière appartienne à ce système. Des comptes rendus de spéléologie (Bence and Guillot, 1998; Bonnet, 1947) décrivent à l'est l'existence d'une rivière souterraine dans le trou de Rantou, s'écoulant dans la même direction que le ruisseau de Suc et Sentenac. Cette rivière souterraine pourrait drainer les pertes de la face ouest du massif du mont Ceint, mais l'exutoire est diffus, dans le ruisseau.

Une campagne de mesure de débits par tronçon et de conductivité électrique de l'eau du ruisseau a eu lieu le 10 octobre 2017 en période d'étiage sur le ruisseau de Suc et Sentenac, en aval de la tourbière de Bernadouze. Cette campagne a permis de repérer, du fait de leur conductivité électrique importante, une zone de source jaillissant à environ 30 L.s⁻¹ sur le contact géologique granite/calcaire qui domine le pont du Tartaras en rive droite du ruisseau de Suc (3.5 km en aval du point Ber1 à vol d'oiseau) (Figure 22).

Un traçage à la fluorescéine réalisé le 9 novembre 2017 en période de hautes eaux dans les pertes observées à Ber1 valide cette connexion avec les sources du pont du Tartaras et exclut de façon définitive la participation du versant ouest du Mont Ceint aux écoulements souterrains des Neuf Fontaines

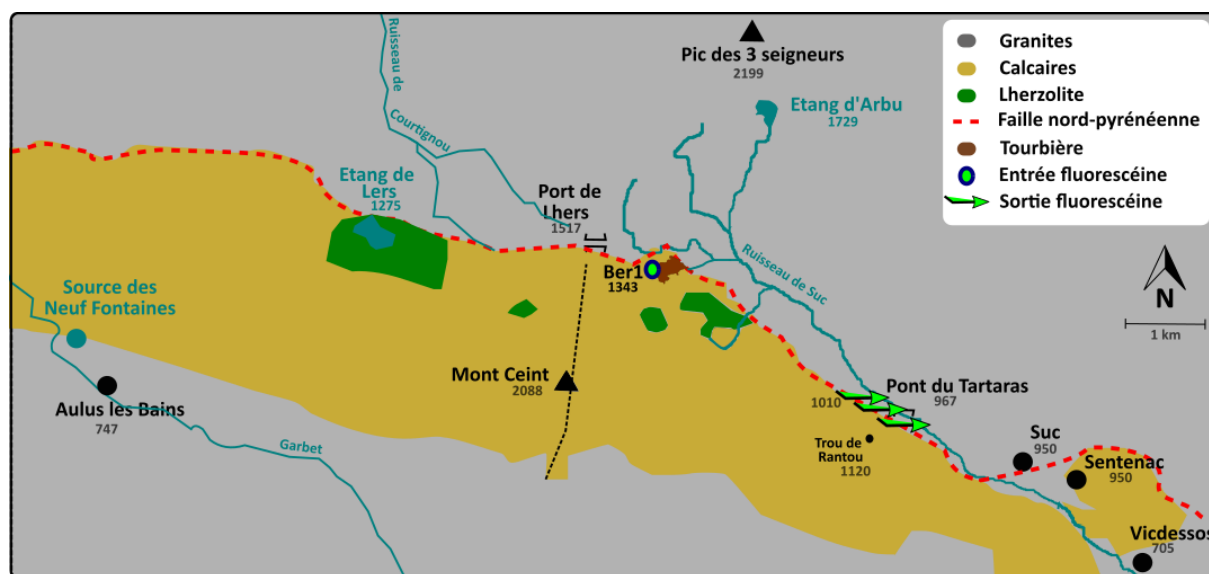


Figure 22 Schéma des structures géologiques granitiques (gris) et calcaires (ocre) de la faille Nord Pyrénéenne (pointillés rouges) dans la vallée de Suc et Sentenac. Le point Ber 1 correspond à une perte hydrologique localisée sur le flanc occidental de la tourbière de Bernadouze. Le traçage hydrologique à la fluorescéine opéré en Novembre 2017 dans la perte de Ber1 a permis de mettre en évidence que cette perte alimente un réseau de sources 3.5 km en aval en rive droite du ruisseau de Suc au niveau du pont du Tartaras. La ligne pointillée correspond à la limite du bassin versant hydrogéologique des Neuf Fontaines qui draine la partie ouest du massif calcaire du Mont Ceint

2.2.8 SUIVI BIOGEOCHIMIQUE

2.2.8.1 ECHANTILLONNAGE DES EAUX DE SURFACE

En parallèle des suivis *in situ* à haute fréquence fournis par les sondes multi-paramètres, le suivi comprend des échantillonnages d'eau effectués par des opérateurs de terrain ou par des préleveurs automatiques (3700 Portables Sampler, Teledyne ISCO, USA) lors de périodes hydrologiques spécifiques (crue, fonte des neiges). L'échantillonnage des eaux de surface par les opérateurs est effectué en des lieux fixes sur les deux tourbières étudiées (voir carte) à une fréquence moyenne bihebdomadaire à Bernadouze et bimensuelle à Ech. Une pompe péristaltique est employée pour prélever l'eau qui est filtrée directement sur site au travers de filtres en acétate de cellulose à 0.22 μm (GSWP04700, Merck-Millipore, USA). La filtration permet d'isoler la matière dissoute, des matières en suspension présentes dans les eaux de surface (cf. Chapitre 2.2.8.4). Afin d'éviter une contamination par la cellulose, les échantillons d'eau sont prélevés suite à un rinçage prolongé du filtre employé. Suite au prélèvement, les échantillons sont disposés puis transportés dans une glacière jusqu'au laboratoire où ils sont stockés dans une chambre froide (4°C) avant analyses.

Durant les périodes spécifiques de crue, l'échantillonnage automatique est déclenché par l'immersion prolongée (>5 sec) d'un capteur de hauteur d'eau. Le capteur est placé par un opérateur 1 cm au-dessus du niveau d'eau précédent la crue. Une fois le capteur immergé lors de l'épisode de crue, le préleveur échantillonne au pas de temps horaire 950 mL d'eau brute sur une période de 24 heures. Une fois le cycle d'échantillonnage terminé, les échantillons ne restent pas plus de 48 heures sur site avant d'être rapportés, filtrés et stockés pour analyse. A Bernadouze, quatre échantillonnages automatiques ont eu lieu à la source des Chasseurs et neuf à l'exutoire. Un des épisodes a été échantillonné à l'exutoire avec un pas de temps de 4 heures afin de correspondre à la durée de la crue nivale considérée. A Ech, 4 épisodes de crues ont été échantillonnés à l'exutoire.

2.2.8.2 ECHANTILLONNAGE DES EAUX INTERSTITIELLES DE TOURBIERES

Suivant un protocole de prélèvement similaire aux eaux de surface, l'eau interstitielle des tourbières a été prélevée par les opérateurs de terrain à 4 occasions dans les piézomètres de Bernadouze et à 6 occasions à Ech. Durant ce type de prélèvement l'eau n'est pas filtrée sur place mais en laboratoire.

2.2.8.3 ANALYSES BIOGEOCHIMIQUES

Tous les échantillons d'eau sont analysés de la même manière. Ce chapitre recense l'ensemble des méthodes d'analyses employées lors ce doctorat.

2.2.8.3.1 Carbone organique dissous

La concentration en carbone organique dissous (COD) correspond à la mesure de concentration du carbone organique non purgeable dans un échantillon filtré. L'appareil utilisé est un analyseur TOC-5000A (Shimadzu, Japon) qui effectue une oxydation catalytique à haute température (680°C) sur l'échantillon et mesure la quantité de CO₂ issue de cette oxydation via un détecteur à infrarouge non dispersif. Avant analyse, chaque échantillon est acidifié jusqu'à pH ~2 par réaction avec de l'acide chlorhydrique (6N) afin d'éliminer le carbone inorganique dissous présent dans l'échantillon. L'appareil d'analyse fait l'objet d'un suivi de calibration en respectant les standards

ION-915 et ION96.4 (Environment and Climate Change Canada, Canada); ses limites de quantifications et de détections sont respectivement 1 mg.L^{-1} et 0.1 mg.L^{-1} .

2.2.8.3.2 Matière en suspension

La concentration de matière en suspension (MES) n'a été déterminée que pour certains échantillons bruts prélevés lors d'épisodes de crue du fait de la très faible concentration observée en basses eaux sur les deux sites d'études. Suite à une filtration d'un volume d'échantillon connu, la concentration en MES de cet échantillon est déterminée par mesure de la masse du résidu. Afin d'analyser le contenu organique des résidus, la filtration est effectuée à $0.7 \mu\text{m}$ avec des filtres en fibres de verre (GF/F WHA1825047, Whatman, Royaume Uni).

2.2.8.3.3 Carbone organique particulaire

La concentration en carbone organique particulaire (COP) est estimée par analyse des filtres utilisés pour la détermination de la concentration en MES. Sur un même filtre, entre 1 et 10 disques de $6,5 \text{ mm}$ diamètre sont découpés afin de caractériser au mieux l'hétérogénéité spatiale des dépôts. La masse de COP de chaque disque est estimée par un analyseur organique élémentaire Flash 2000 (Thermo Fisher Scientific, USA). La masse de COP totale de l'échantillon est estimée en moyennant la masse déposée sur chaque disque et en reportant la surface d'un disque à la surface totale du filtre. La concentration en COP est déterminée par division de cette masse de COP par le volume d'eau initialement filtrée pour isoler les MES.

2.2.8.4 INFLUENCE DE LA FILTRATION SUR LA CONCENTRATION DE MATIERE ORGANIQUE DANS LE FILTRAT

Durant ce doctorat, qu'elle soit effectuée sur le terrain ou en laboratoire, la filtration des eaux échantillonnées a été conduite au seuil de $0,22 \mu\text{m}$. La variété des filtres utilisés sur le marché pour isoler la matière dissoute ($0,22 \mu\text{m}$, $0,45 \mu\text{m}$ ou $0,7 \mu\text{m}$) est vaste. Cette variété questionne quant à la comparabilité des mesures effectuées avec des filtres dont les tailles de pores différent étant donné que ceux-ci intègrent plus ou moins les molécules colloïdales [1 nm ; $1 \mu\text{m}$] (Slomkowski et al., 2011). Dans la littérature, une filtration à $0,22 \mu\text{m}$ est recommandée pour évacuer toute formes de micro-organismes pouvant métaboliser la matière dissoute (Krieg, 2005), cependant ce genre de filtre est composé de cellulose, ce qui peut potentiellement contaminer les échantillons. L'utilisation de filtres en fibre de verre est quant à elle indispensable pour la mesure des concentrations en carbone des matières en suspension. Or les filtres en fibre de verre présentent un seuil de coupure de $0,7 \mu\text{m}$. Plusieurs analyses ont été menées afin de déterminer les biais potentiels de quantification de DOC dus à la filtration :

- L'analyse de filtrats d'eau ultra-pure est venue confirmer l'absence de perturbation (au seuil de détection $\text{LOD}=0,1 \text{ mg. L}^{-1}$) engendrée par l'utilisation de filtre à $0,22 \mu\text{m}$. En effet la concentration moyenne en COD des filtrats était $0,0 \pm 0 \text{ mg.L}^{-1}$ en utilisant des filtres pré-rincés avec 200 mL d'eau ultra pure (5 répliqués) mais également $0,0 \pm 0 \text{ mg.L}^{-1}$ en utilisant le même type de filtre sans pré-rinçage (5 répliqués).
- Suite à une filtration à $0,7 \mu\text{m}$ et $0,22 \mu\text{m}$, la concentration en COD de filtrats d'échantillons prélevés lors d'une crue ont été comparés statistiquement et ceci sur les deux sites d'études. L'analyse statistique se base sur le calcul des coefficients de concordance de corrélation (CCC). Cette méthode comparative développée par Lin (1989) permet d'intégrer dans un coefficient unique à la fois la précision et la justesse entre deux sets de

mesures. Sur un graphique ayant pour abscisse les valeurs du set de mesure 1 (0.22 μm) et en ordonnée les valeurs du set de mesure 2 (0.7 μm), la précision se visualise par l'alignement des points et la justesse par la proximité des points à droite 1 :1. Les résultats de ce test à Bernadouze (CCC=0.998) et à Ech (CCC=0.999) confirment la vraisemblance des concentrations quel que soit la taille du filtre employé lors de filtration des échantillons. Cette vraisemblance s'accorde avec les résultats reportés par Denis et al. (2017), qui n'observe aucune différence significative de concentration en DOM suite à des filtrations menées à 0.22 μm ou à 0.7 μm . (Sanderman et al., 2008) rapportent également des conclusions similaires pour une comparaison de filtration à 0.45 et 0.7 μm . Finalement ces résultats autorisent la comparaison de valeur de concentration de COD obtenue avec des études effectuées à des seuils de filtration différents (Billett et al., 2012; Roulet et al., 2007).

2.2.8.5 CORRECTIONS DES VALEURS DE fDOM

Les corrections de valeurs de fDOM reposent sur des modèles issus de la littérature (Downing et al., 2012; de Oliveira et al., 2018; Watras et al., 2011). Ainsi, la fDOM est successivement corrigée en fonction de la température, de la turbidité et de la coloration de l'eau (absorbance).

2.2.8.5.1 Correction de température

Les effets de la température sur la fDOM sont tels que lors de mesure effectuée à basses températures, la fDOM brute est surestimée. Etant donné que la température de l'eau est mesurée simultanément à la fDOM sur les deux sites d'études, les corrections en température suivent la fonction suivante, adaptée de Watras et al. (2011) :

Équation 6 :

$$fDOM_{temp_{corr}} = fDOM_{brute} / (1 + \rho * (T_{brute} - T_{ref}))$$

où T_{ref} est fixé arbitrairement à 20°C. Le coefficient ρ est spécifique à chaque capteur de fluorescence (Downing et al., 2012) et la littérature rapporte une gamme de variations importantes de ce coefficient [0.033 ; 0.012]. La valeur de 0.033, donnée par de Oliveira et al., (2018) pour une sonde EXO 2 a été retenue.

2.2.8.5.2 Correction de turbidité

La turbidité perturbe également les mesures de fluorescence (Downing et al., 2012) et cette perturbation est décrite comme spécifique à chaque site d'étude (de Oliveira et al., 2018). Etant donné qu'aucun modèle n'a été développé en laboratoire avec des échantillons spécifiques des sites d'études, le signal de fDOM n'a pas été considéré durant les périodes où la turbidité dépassent le seuil de 20 FNU. Ce seuil repose sur des analyses décrites dans la littérature, rapportant des diminutions de fDOM supérieures à 10% au-delà de ce seuil (Downing et al., 2012; de Oliveira et al., 2018). Sur les deux sites d'études, les périodes de fortes turbidités sont brèves (0.2% des périodes d'enregistrement) et leur suppression n'altèrent pas la qualité du signal de fDOM.

2.2.8.5.3 Correction d'absorbance

Des concentrations importantes en MOD entraînent un effet de filtre interne. Dans ce cas, la MOD absorbe de manière trop importante les photons émis par la sonde pour excitation et cette même MOD peut réabsorber les photons émis lors de sa propre fluorescence. Cet effet de filtre interne réduit drastiquement les mesures de fluorescence et peut être repéré par une mesure

d'absorbance à 254 nm (abs254). Durant cette étude, les mesures d'absorbance n'ont été effectuées qu'à basse fréquence sur les échantillons d'eau prélevés sur site. Ne disposant pas de mesure à haute fréquence de l'absorbance sur le long terme, il est impossible d'utiliser les modèles de corrections de fDOM définis dans la littérature, basés sur des mesures d'absorbance synchrones. Toutefois, de Oliveira et al., (2018) rapporte qu'aucune correction de fDOM n'est à mettre en place pour des eaux dont la valeur d'absorbance $abs254 < 0.6 \text{ cm}^{-1}$ (noté abs254lim). A Bernadouze, l'ensemble des échantillons prélevés en période de crues et basses eaux décrivent une gamme $abs254 = [0.006 ; 0.58] \text{ cm}^{-1}$ inférieure à ce seuil. Aucune correction de fDOM n'a donc été appliquée pour contrer les effets d'absorbance sur ce site. A Ech le maximum d'absorbance mesuré dans les échantillons peut atteindre 0.83 cm^{-1} et 12 échantillons d'eau dépassent le seuil abs254lim (Figure 23-a). Biaisées, ces mesures n'ont pas été incorporées dans le modèle de calibration COD vs fDOM du site de Ech. Toutefois, en utilisant le modèle de calibration du COD « inversé » ($fDOM = f(COD)$), il est possible d'établir une fluorescence potentielle (fDOM_pot) de ces 12 points sans perturbation d'absorbance. (Figure 23-b).

A Ech, le relation $fDOM = f(abs254)$ avec $abs254 < abs254lim$ est linéaire ($fDOM = 64.3 * abs254 + 8.5$, $r^2 = 0.83$, $p\text{-value} < 0.001$, $n_{\text{observation}} = 65$). La valeur $fDOM_{seuil} = f(abs254 = 0.5)$ est utilisé pour filtrer les mesures à corriger. Au-delà de cette valeur, les mesures de fDOM seront corrigées. Cette valeur de seuil est préférée à la valeur obtenue pour $fDOM = f(abs254lim)$ afin de garantir une progressivité dans la correction. Dans le plan fDOM observée vs fDOM potentielle (Figure 23-c), un modèle linéaire ($fDOM_{corr} = 3.6 * fDOM_{obs} - 106.1$) est construit entre ce point seuil et le point moyen des 12 mesures précédemment écartées. Ce modèle est ensuite employé pour corriger les valeurs de $fDOM > fDOM_{seuil}$.

Équation 7 Correction de la fDOM à Ech en fonction de l'absorbance à 254 nm

$$\forall fDOM [0, fDOM_{seuil}] \Rightarrow fDOM_{corr} = fDOM$$

$$\forall fDOM > fDOM_{seuil} \Rightarrow fDOM_{corr} = 3.6 * fDOM - 106.1$$

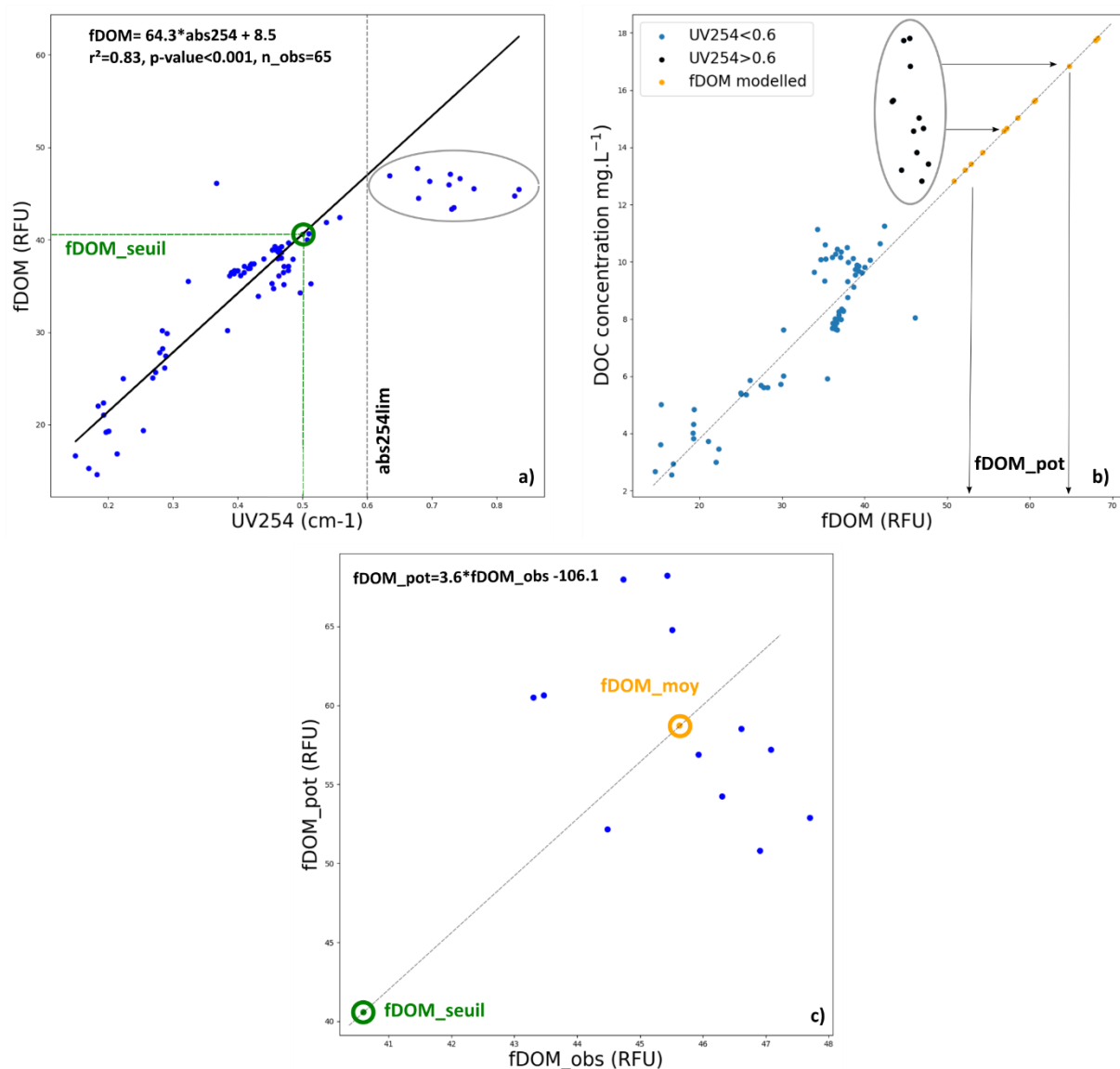


Figure 23 Correction des mesures de fDOM pour les hautes valeurs d'absorbances sur le site du col d'Ech.
 a) Modèle linéaire entre l'absorbance à 254 nm et la fDOM établi pour des valeurs d'absorbance inférieures à $UV254 < 0,6$ cm-1. Mise en évidence des points de fDOM atténuée par une forte absorbance (points encerclés) et du seuil de fDOM pour une absorbance $UV254 = 0,6$ cm-1
 b) Modèle linéaire de calibration entre la fDOM et la concentration en COD établi pour des valeurs de fDOM non perturbée, inférieure à fDOM seuil. Estimation des valeurs de fDOM potentielle pour les mesures de COD établie à une absorbance supérieure à $UV > 0,6$ cm-1 selon le modèle de calibration précédent (point encerclés).
 c) Modèle linéaire utilisé pour corriger les données supérieures à fDOM seuil. Le modèle est défini entre la valeur de fDOM_seuil et le point moyen de fDOM (fDOM moy) dans le plan fDOM observée et fDOM potentielle. Afin de respecter une continuité dans la correction des mesures le modèle est établi pour que $f(fDOM_{seuil}) = fDOM_{seuil}$.

2.2.8.6 CALIBRATIONS BIOGEOCHIMIQUES

Le suivi de la concentration en carbone organique dissous (COD) et particulaire (COP) à haute fréquence repose sur le déploiement de capteurs optiques *in situ* dans les ruisseaux drainant les tourbières de Bernadouze et Ech. L'utilisation de ces proxys optiques n'est effective qu'une fois des calibrations établies entre mesures optiques (fDOM et turbidité) et concentration (COD et COP) dans les ruisseaux. Une relation de calibration a donc été établie pour chaque capteur optique déployé sur les sites d'études. Afin d'obtenir une gamme de calibration la plus large

possible, ces relations intègrent des mesures (optiques et concentration) acquises dans des conditions de basses et hautes eaux à différentes périodes de l'année.

En ce qui concerne le COD, les mesures de fDOM intégrées dans les calibrations sont corrigées en température et sélectionnées pour correspondre à des valeurs non perturbées par les effets de turbidité (turbidité < 20 FNU) ou d'absorbance ($\text{abs}_{254} < 0.6 \text{ cm}^{-1}$) (cf. Chapitre 2.2.8.5).

2.2.8.6.1 Modèles de calibration de COD

L'ensemble des modèles de calibration sont linéaires et intègrent directement les mesures de fDOM. Ce type de modèle est en accord avec des calibrations préalablement décrites dans la littérature pour un appareillage similaire (Snyder et al., 2018; Tunaley et al., 2016).

$$[DOC] = f(fDOM) = a * fDOM + b$$

Tableau 8 Modèles de calibration entre la fDOM et la concentration de COD sur les sites d'études

Tourbière	Localisation	a (pente)	b (ordonnée à l'origine)	R ²	p-value	Nombre d'observations
Bernadouze	Source des chasseurs	0.10	0.35	0.43	<0.001	90
	Exutoire	0.19	-0.03	0.93	<0.001	176
Ech	Exutoire	0.29	-1.69	0.79	<0.001	66

Du fait des faibles concentrations en COD (proche de la limite de quantification) et du faible coefficient de détermination associé au modèle de la source des chasseurs à Bernadouze, il a été décidé d'appliquer le modèle observé à l'exutoire sur l'ensemble des données de fDOM mesurées à Bernadouze. Ce choix s'appuie également sur une comparaison des 2 capteurs de fDOM effectuée en laboratoire sur 6 échantillons témoins dont les propriétés de fluorescence étaient contrôlées et croissantes. Le coefficient de concordance de corrélation (CCC=0.993) permet de considérer les mesures des capteurs déployés à la source des Chasseurs et à Ber3 comme vraisemblables, notamment pour les faibles valeurs de fDOM. Par conséquent, un modèle unique de calibration est défini pour chaque site d'étude : Bernadouze et Ech. Les différences de pente observées entre les deux modèles peuvent s'expliquer par une composition différente des composés de COD exportés à l'exutoire de ces deux tourbières (Carstea et al., 2010; Coble, 1996).

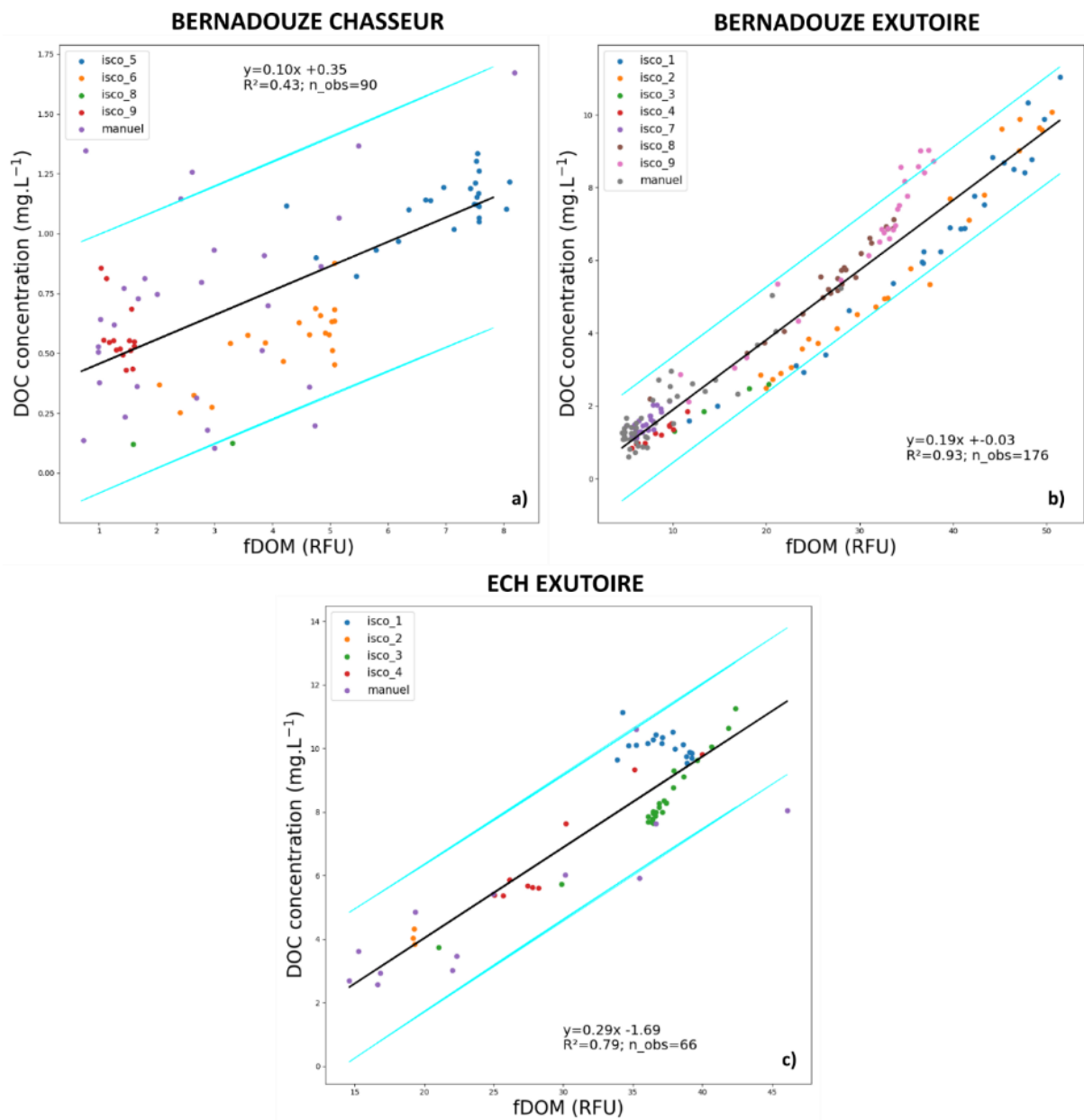


Figure 24 Calibrations de la concentration de COD en fonction de la fDOM à a) la source des Chasseurs et b) à l'exutoire du site de Bernadouze et c) à l'exutoire du site du col d'EchL. Les couleurs différencient des périodes d'échantillonnage (crués= isco vs manuel= basses eaux).

2.2.8.6.2 Modèles de calibrations de COP

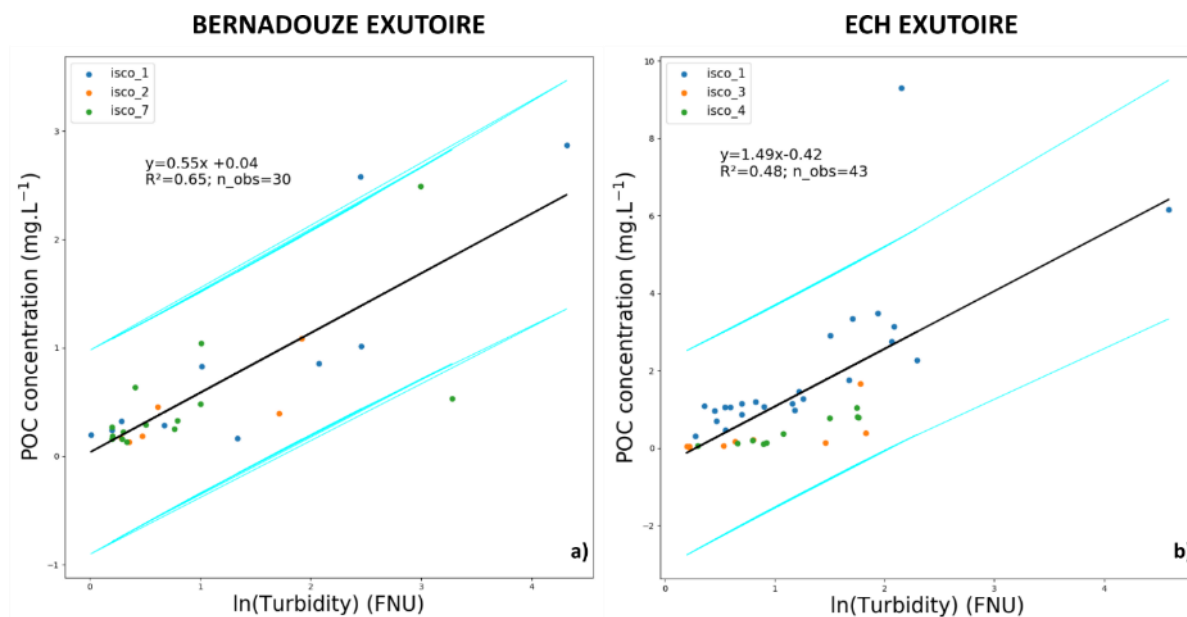


Figure 25 Calibrations de la concentration de COP en fonction du logarithme népérien de la turbidité à l'exutoire du site de a) Bernadouze et b) du col d'Ech. Les couleurs des points font référence à différents évènements de crue lors desquels le COP a été échantillonné.

Plusieurs modèles de calibration de COP ont été testés et il s'avère que le modèle linéaire intégrant le logarithme de la turbidité en paramètre montre les meilleurs coefficients de détermination (R^2).

Équation 8

$$[POC] = f(\text{turbidity}) = a * \ln(\text{turbidity}) + b$$

Tableau 9 Modèles de calibration entre le logarithme népérien de la turbidité et la concentration de COD sur les sites d'études

Tourbière	Localisation	a (pente)	b (ordonnée à l'origine)	R^2	p-value	Nombre d'observations
Bernadouze	Exutoire	0,55	0,04	0,65	<0,001	30
Ech	Exutoire	1,49	0,42	0,48	<0,001	43

Les faibles concentrations en MES observées à la source des Chasseurs à Bernadouze rendent impossible une calibration de la concentration de COP en ce site. Le nombre limité de mesures de concentration en COP sur chaque site ne permet pas d'établir des modèles aussi performant que pour le COD. On note également de nettes variations de pente entre les deux calibrations qui peuvent s'expliquer par une différence de qualité (composition chimique) du COP exporté à l'exutoire de ces deux tourbières (Osburn et al., 2012).

2.2.8.7 MODELISATION DE DONNEES MANQUANTES DE CONCENTRATION

Afin d'assurer une continuité dans les mesures de concentration à haute fréquence lors des périodes de maintenance ou de panne des sondes EXO2, les données manquantes ont été

complétées par les moyennes des concentrations pondérées par le débit. Ces moyennes sont calculées en prenant en compte l'ensemble des données de la période d'étude considérée.

Équation 9 Moyenne pondérée de la concentration en carbone organique dissous pour des mesures établies toutes les 30 minutes

$$\overline{[DOC]} = \int_0^t [DOC](t) * Q(t) * dt \approx \frac{\sum_{i=1}^n Q_i * [DOC]_i * \Delta t_i}{\sum_{i=1}^n Q_i * \Delta t_i}$$

with $\Delta t_i = 30 \text{ min}$

2.2.9 GESTION DES DONNEES

Le déploiement de sondes et capteurs à haute fréquence génère des quantités importantes de données qu'il est nécessaire d'ordonner et de stocker dans la perspective d'établir des suivis à long terme, potentiellement menés par des opérateurs différents. Pour ce faire, un modèle de base de données (BDD) a été développé puis intégré dans le système de gestion de base de données relationnelles PostgreSQL. En créant cette BDD, l'objectif est de stocker l'ensemble des données acquises lors cette thèse mais également de permettre l'intégration de futures données collectées à Bernadouze, au col d'Ech ou sur d'autres tourbières.

La BDD a été développée en appliquant la méthode d'analyse et de conception des systèmes d'information MERISE (Tardieu et al., 1984) via la réalisation de trois modèles de données : conceptuel, logique et physique. Le modèle conceptuel est une représentation graphique et structurée des informations en entités reliées par des associations. Ce modèle a ensuite été traduit via le logiciel WinDesign (CECIMA, France) en un modèle logique de données (MLD). Le MLD définit des tables relationnelles de données dont l'unicité est garantie par l'identification d'attributs-clefs primaires. Les relations entre les tables sont garanties par l'utilisation d'attributs-clefs étrangères (Figure 26). Ce modèle a été édité afin que chaque mesure scientifique soit associée à un ensemble de données connexes (ou métadonnées) qui permettent de tracer la mesure dans l'espace et le temps, mais aussi de connaître les opérateurs responsables de son acquisition. Aussi, le modèle est construit de sorte à conserver les données brutes d'acquisition en parallèle des données nettoyées/corrigées utilisées pour analyses. Enfin, le MLD intègre également un suivi de maintenance du matériel disposé sur les sites ainsi qu'un suivi des échantillons acquis lors des missions régulières de terrain.

L'ultime étape de développement consiste en l'élaboration du modèle physique de données à partir du MLD. Il s'agit de définir les types de données (texte, numérique entier ou décimal, booléen, etc.) pour chaque attribut des tables relationnelles, en fonction du système de gestion de bases de données. L'ensemble de ces modélisations permet d'aboutir à la génération automatisée d'un script de création de la base de données selon le langage SQL (Structured Query Language, en français langage de requête structurée) adapté à PostgreSQL.

La base de données est accessible après authentification et consultable dans le langage de manipulation de données SQL. L'import, la manipulation et la correction de données s'effectue principalement via l'application pgAdmin toutefois la BDD est directement interrogeable dans les langages d'analyses de données tels que Python (Python Software Foundation, 2019) ou R (R Core team, 2019).

Pour les opérateurs non-initiés au langage SQL, une application web a été développée dans un premier temps pour faciliter l'import des données acquises lors d'une mission de terrain. Après

rédaction d'un cahier des charges, la maîtrise d'œuvre a été réalisée par un étudiant informaticien lors d'un stage de fin de licence (Schnapper, 2017). Cette première phase de développement s'étant révélée concluante, un deuxième cahier des charges a été rédigé afin de permettre la visualisation et l'export de données directement depuis l'application web. La maîtrise d'œuvre a cette fois été conduite par un groupe d'étudiant en informatique dans le cadre d'un projet tuteuré. L'application est disponible après authentification à cette adresse : (http://calypso.univ-tlse2.fr/ohmpyr_hydro_tourb/)

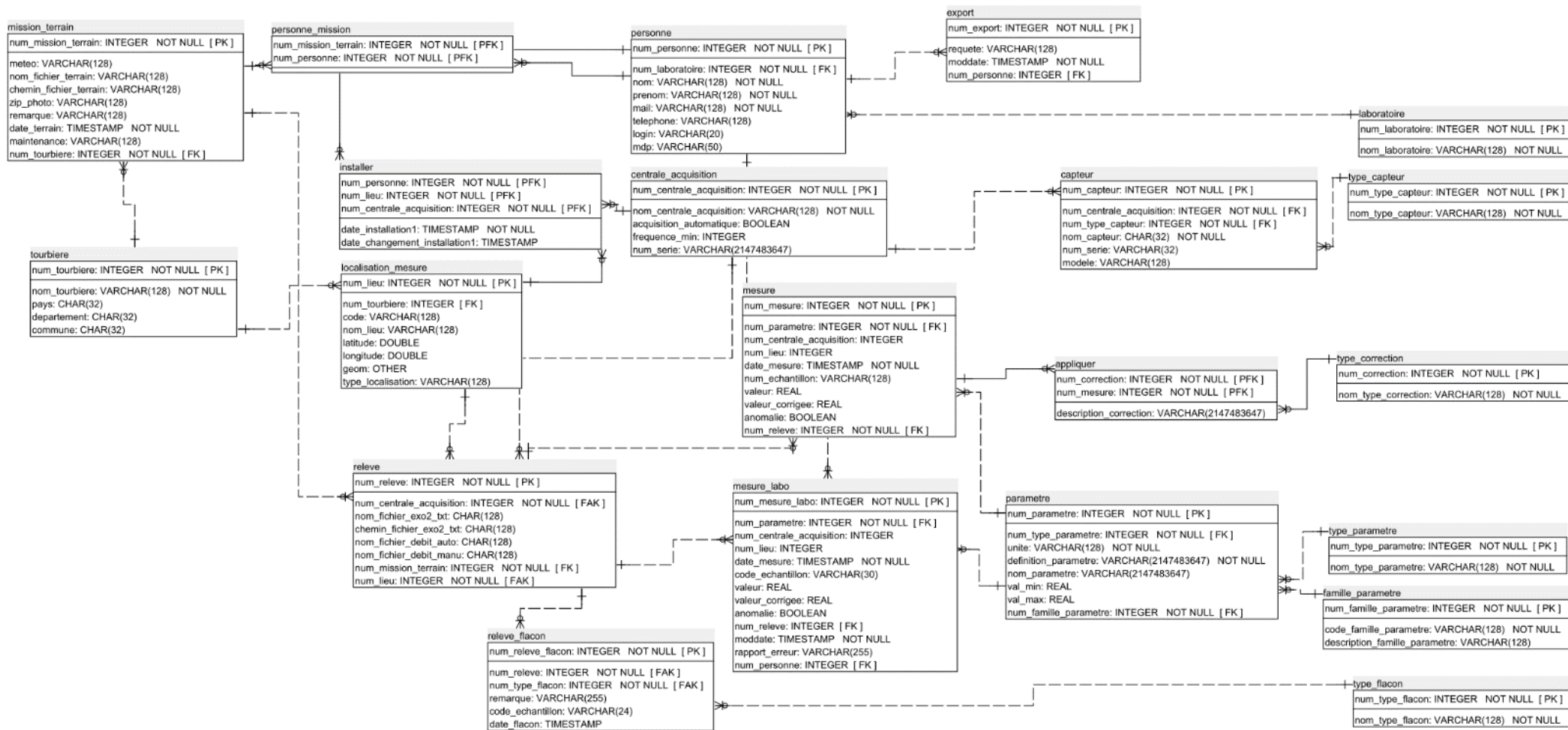


Figure 26 Modèle Logique de Données (MLD) de la base de donnée OHM HydroTourbe. Une table relationnelle est définie par un attribut « clef primaire » ((PK) encadré en sommet de table) garantissant l'unicité des éléments intégrés dans la table. Les relations d'une table sont définies par l'intégration dans cette dernière d'attributs « clefs secondaire » (FK) référençant la clef primaire des tables associées. Tout attribut est défini selon un type (exemple : réel (REAL), entier (INTEGER), chaîne de caractère (VARCHAR), date (TIMESTAMP)) et peut être contraint (ex : Température de l'eau<100)

2.2.10 TRAITEMENT DES DONNEES

2.2.10.1 COURBE PRINCIPALE DE RECESSION DE CRUE

Les séries temporelles de niveau d'eau (piézomètres et ruisseaux) collectées lors de ces travaux de thèse, fluctuent avec les arrivées d'eau météoritique. Leur dynamique se caractérise par une montée de signal très rapide et une vidange du système plus lente.

Afin de caractériser les vitesses de retour à l'équilibre, nous avons, à partir des multiples récessions observées au cours des années, calculé une récession principale ou moyenne (Master Curve) représentative du fonctionnement de cette série temporelle. Ce travail a été réalisé *via* le logiciel MRCTools v3.0. (Posavec et al., 2017.). Une courbe principale de récession est obtenue suite à l'application d'un ou plusieurs modèles exponentiels sur l'ensemble des événements de récession repérés dans une série temporelle de niveau d'eau. L'application de plusieurs modèles exponentiels successifs permet de définir des seuils de récession utiles à la séparation d'hydrogramme et à la définition des types d'écoulements lors d'une crue : surface, sub-surface et de nappe (McDonnell, 2009). C'est en se basant sur ces courbes principales de récession de crues que sera définie la fin d'un d'évènements de crue (cf. Chapitre 3.1.3.4). Aussi, c'est en se basant sur l'inverse du coefficient d'un modèle exponentiel simple de récession que sera défini un temps de résidence de l'eau dans le système étudié ; il sera dénommé temps de récession hydrologique au Chapitre 4.

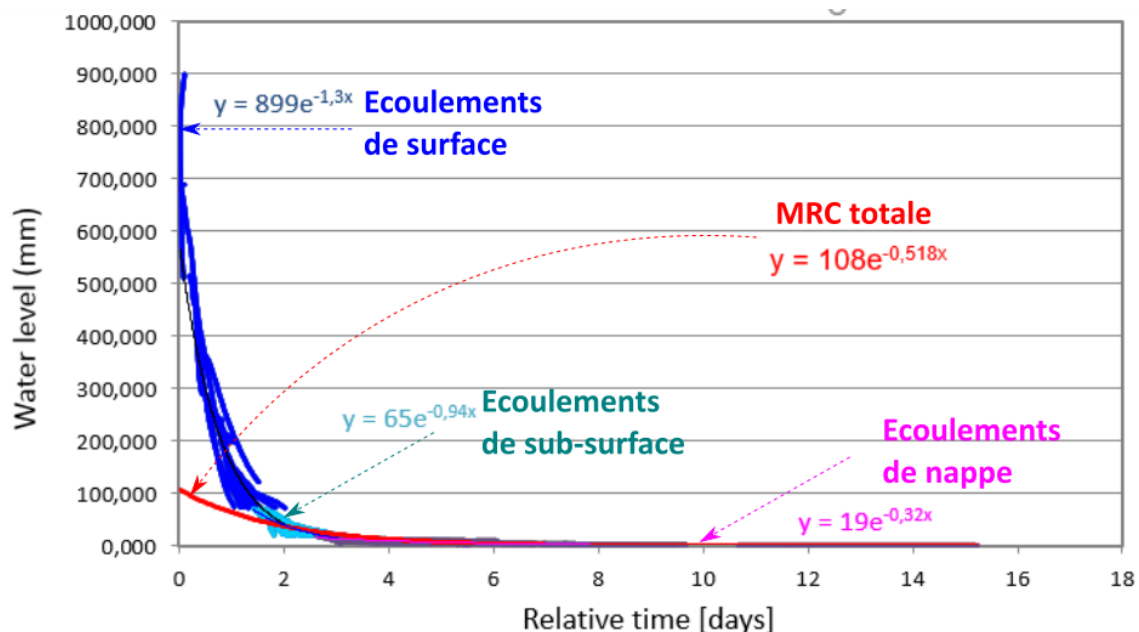


Figure 27 Séparation d'hydrogramme *via* le logiciel MRCTools v3.0. (Posavec et al., 2017). Les coefficients permettant la séparation d'hydrogramme (McDonnell, 2009) à Ber3 sont calculés en s'appuyant sur une modélisation exponentielle de la courbe de récession de débit.

2.2.10.2 SEPARATION D'HYDROGRAMME ET DEFINITION D'UNE CRUE

Afin d'identifier les périodes de crues dans les séries temporelles de débit à l'exutoire des tourbières étudiées, un algorithme a été développé dans un script Python. Ce dernier sélectionne les périodes durant lesquelles sont observés des écoulements de surface et sub-surface, discriminant de fait les périodes où seul un flux de nappe est observé. L'hypothèse est faite que toute élévation du débit à l'exutoire de la tourbière est due à une augmentation des deux premiers

écoulements cités. Une période de crue débute lorsque le débit subit une élévation supérieure à 5 L.s^{-1} en 30 min. Ce seuil est arbitraire, il correspond à une élévation de la hauteur d'eau à l'exutoire de 1 cm en période de basses eaux à Bernadouze. A partir de ce point initial, l'algorithme repère le premier point maximal observé suite à ce départ de crue. Un point est considéré maximal lorsque les deux points qui le succèdent ont un gradient de débit nul ou négatif. Cette vérification sur les points successifs est établie afin de minimiser les variations à hautes fréquences qui peuvent pénaliser l'algorithme. De ce point maximal, l'algorithme repère le prochain point d'inversion du gradient de débit, c'est à dire nul ou positif durant les deux prochaines mesures. Ce point est dénommé point terminal. Finalement le point de fin de crue est établi en remontant la fenêtre temporelle délimitée par le point terminal et le point maximal en moyennant les valeurs de trois points consécutif afin de lisser les variations à haute fréquence. Dans ce contexte, le point de fin de crue est défini comme étant le premier point à partir duquel le logarithme du gradient est inférieur au coefficient d'écoulement de sub-surface.

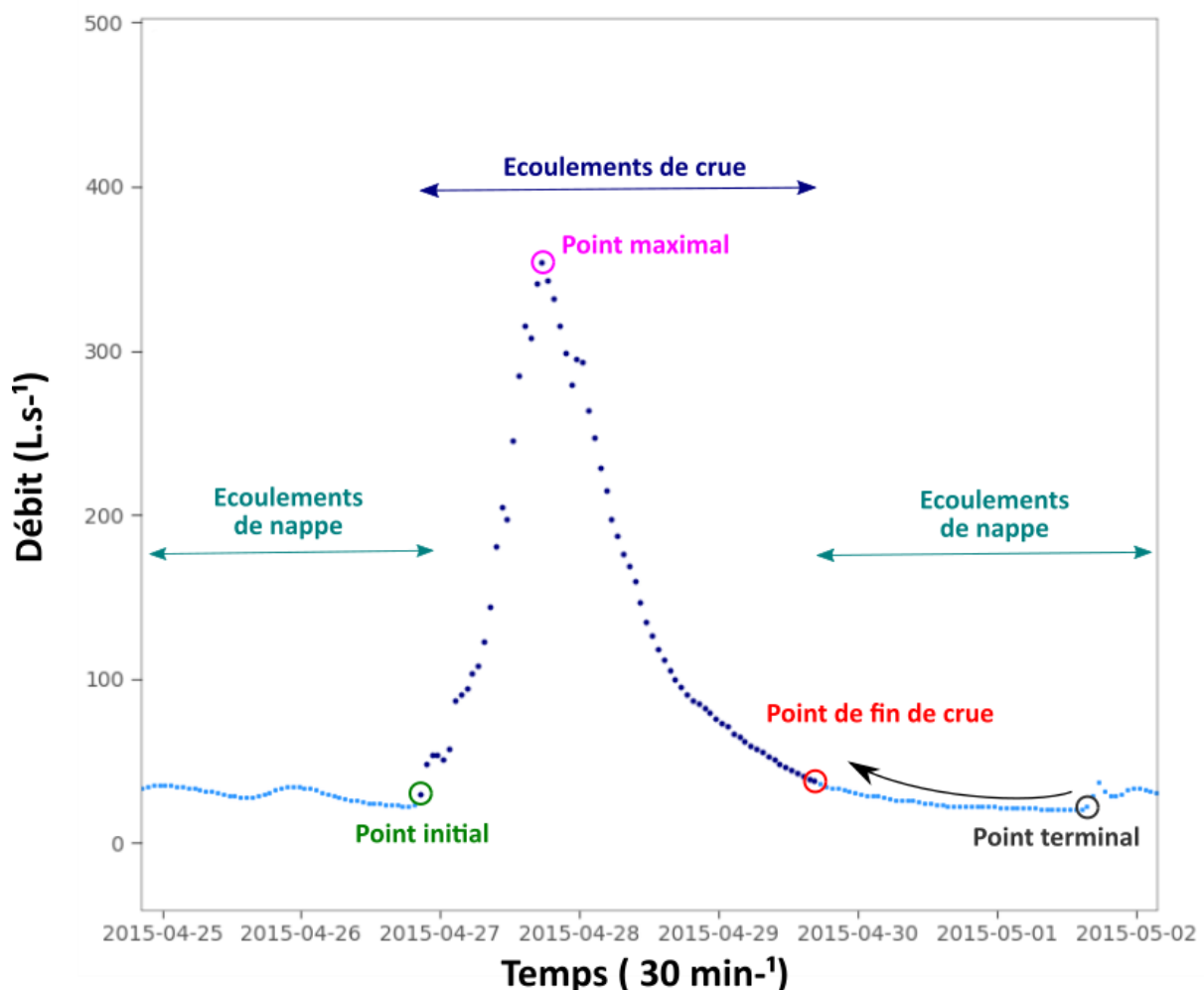


Figure 28 Schématisation de l'algorithme de séparation d'hydrogramme.

L'ensemble des périodes [début de crue, fin de crue] sont définies sur les séries temporelles de débit selon cet algorithme. Ce séquençage permet d'établir des analyses spécifiques sur les périodes de crue et période de basses eaux. (cf. Chapitre 3.1.3.4)

2.2.10.3 SEQUENÇAGE ET DEFINITION D'UN PIC DE CONCENTRATION DE COD

Le séquençage des pics de concentration de COD repose principalement sur la fonction `find_peak` de la librairie Scipy Signal (Jones et al., 2001) définie dans le langage Python 3.6 (Python Software Foundation, 2019) qui permet de détecter des maximums locaux. Cette fonction est employée sur les séries temporelles de COD et le séquençage respecte le paramétrage suivant. Une mesure de COD est considérée comme maximum local si :

- Sa valeur est supérieure à la moyenne arithmétique de concentration de COD sur la période considérée,
- Sa proéminence est supérieure à 25% de la moyenne arithmétique de COD,
- Aucune mesure de COD n'est supérieure à la valeur de COD considérée dans un intervalle de ± 12 heures.

Par la suite, chaque pic de concentration est intégré dans un intervalle temporel délimité par les deux plus proches minimums locaux encadrant le maximum. La détermination des minimums s'effectue par l'emploi de la fonction `find_peak` non paramétrée sur la série temporelle de concentration de COD renversée (multipliée par moins un) puis lissée par application d'un filtre de Savitzky-Golay d'ordre 2 spécifié sur une fenêtre de 23 mesures. Les minimums retenus sont les valeurs minimales repérées sur un intervalle de ± 12 heures. Finalement, le séquençage des pics de concentration peut faire l'objet de correction par l'opérateur pour ajuster l'intervalle considéré à des variations peu communes de concentration de COD.

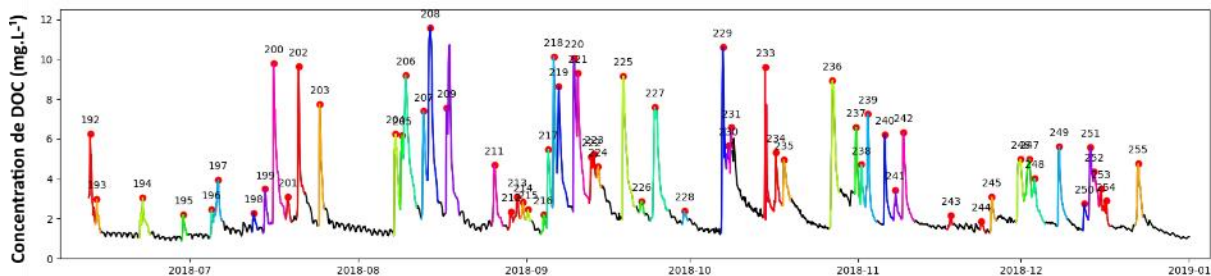


Figure 29 Séquençage des pics de DOC sur une partie de la série temporelle de Bernadouze. Chaque maximum local (point rouge) est numéroté puis intégré dans un intervalle (colorisé) délimité par les minimas locaux encadrant le maximum considéré.

2.2.10.4 EXPORT ET FLUX SPECIFIQUES

2.2.10.4.1 Calculs

Les exports de matière organique sont calculés à partir des mesures à haute fréquence de débit (Q) et de concentration en carbone organique ([OC]). Les équations qui suivent intègrent les notations correspondant au COD mais sont appliquées de façon similaire au COP.

Pour chaque intervalle de mesure i , l'export $m_{j,COD}$ (Equation 10) correspond au produit du débit Q_i et de la concentration $[COD]_i$ mesurés simultanément et intégrés sur la période de mesure Δt (=30 min).

Equation 10

$$m_{j,DOC} = \int (Q * [DOC]) * dt \approx \Delta t * \sum_0^N Q_i * [DOC]_i$$

Un flux spécifique (F_j) est calculé (Equation 11) à chaque point de mesure en rapportant la masse de matière organique exportée durant une année à la surface du bassin versant contributeur considéré (A_j).

Equation 11

$$F_{jDOC} = \frac{m_{jDOC}}{A_j}$$

Dans le cas de la tourbière ombrotrophe d'Ech, au vu des faibles concentrations en matière organique mesurées en amont, l'aire contributrice considérée dans les calculs de flux spécifique s'étend à la simple superficie de la tourbière.

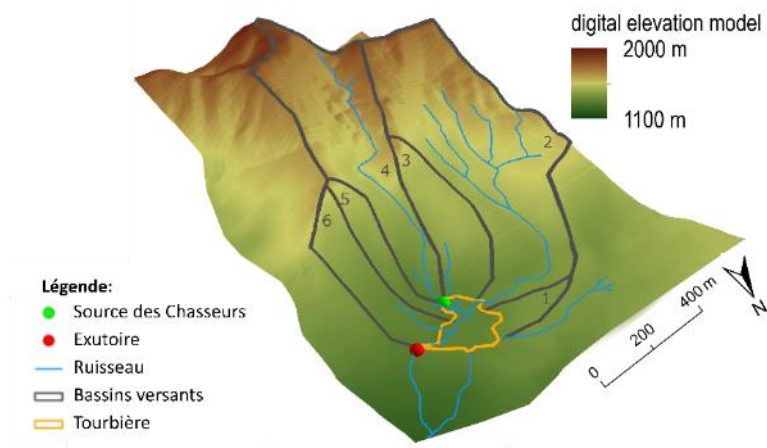


Figure 30 Carte 3d du bassin versant topographique associé à l'exutoire de la tourbière de Bernadouze. Les sous-bassins versants (gris) alimentant la tourbière (orange) sont numérotés de 1 à 6. La source de Chasseurs et l'exutoire de la tourbière sont respectivement repérés par les points vert et rouge.

En ce qui concerne la tourbière minérotrophe de Bernadouze, la masse de matière organique exportée à l'exutoire correspond à la somme des exports de la tourbière et des exports des six sous bassins (j) versants alimentant la tourbière (Equation 12).

Equation 12

$$m_{\text{exutoireCOD}} = m_{\text{tourbiereCOD}} + \sum_1^6 m_{j \text{ COD}}$$

Les mesures effectuées par les opérateurs depuis 2012 à l'exutoire des bassins versants alimentant la tourbière montrent une forte similarité. En supposant que le sous bassin versant associé à la source des Chasseurs est représentatif de l'ensemble des six sous bassins versants contributeurs (Figure 30), le flux spécifique de la tourbière de Bernadouze peut être établi comme suit :

Equation 13

$$F_{\text{tourbiere,COD}} = \frac{m_{\text{outlet,COD}} - \frac{(A_{\text{exutoire}} - A_{\text{tourbiere}})}{A_{\text{Chasseur}}} * m_{\text{Chasseur,COD}}}{A_{\text{tourbiere}}}$$

Au vu des pertes hydrologiques observées au point Ber1, le sous bassin versant associé (n°2) est considéré comme contributeur à l'exutoire uniquement lors de très brèves périodes de hautes eaux. Cette variation d'aire contributrice influe sur le calcul du flux spécifique qui est reporté par conséquent selon un intervalle. La borne inférieure de l'intervalle correspond à un flux spécifique calculé à partir d'une aire contributrice totale alors que la borne supérieure est calculée à partir d'une aire contributrice excluant le sous bassin versant n°2.

2.2.10.4.2 Incertitudes

Les incertitudes concernant les exports de matière organique ont été calculées par application d'une simulation de Monte Carlo dans l'Equation 10. À chaque intervalle de mesure, les valeurs de débit et de concentration en matière organique ont été définies aléatoirement selon une loi de distribution normale centrée sur les valeurs observées et dont les écarts types diffèrent selon les variables (Tableau 10).

Tableau 10 Ecart type relatifs aux lois normales employées dans les calculs d'incertitudes

Tourbière	Variable	Ecart type
Bernadouze	Debit (<360 L.s ⁻¹)	7%
	Debit (>360 L.s ⁻¹)	17%
	Concentration COP et COD	0.5 mg.L ⁻¹
Ech	Debit (<30 L.s ⁻¹)	7%
	Debit (>30 L.s ⁻¹)	17%
	Concentration COP et COD	0.8 mg.L ⁻¹

Après 5 000 itérations du calcul d'export, la meilleure estimation est définie par la moyenne des itérations et l'incertitude correspond à l'écart type.

2.2.10.5 MODELES LINEAIRES MULTIPLES ET SELECTION DE VARIABLES

Plusieurs modèles de régressions linéaires multiples (MLR) ont été édités selon la méthode des moins carrés lors de ce doctorat. La sélection des variables explicatives intégrées aux modèles terminaux s'effectue en plusieurs étapes, énumérées ci-dessous :

- Les variables intégrées aux modèles (cibles et explicatives) respectent une distribution statistique de loi normale ou ont été transformées *via* l'emploi d'une fonction logarithmique ou racine carré pour satisfaire à ce critère.
- La multicolinéarité de l'ensemble des variables est éprouvée en employant le test de corrélation de Pearson. En suivant les recommandations de Dormann et al. (2013), lorsque deux variables explicatives présentent un coefficient de corrélation supérieur à 0,7, seule la variable présentant la plus forte corrélation avec la variable cible est intégrée dans le modèle. L'ensemble des variables explicatives issue de cette étape est noté ve1.
- Une sélection de variable pas à pas arrière (Backward stepwise regression) est effectuée sur le modèle intégrant l'ensemble des variables explicatives ve1 en utilisant la librairie rms (Harell, 2019) en langage R. À chaque étape du processus, un MLR est édité et la variable avec la plus grande p-value est enlevée du jeu de variable initial. Le processus s'arrête lorsque le jeu de variables initiales ne contient que des variables significatives ($p_value < 0,05$).

Une fois le MLR terminal édité, la normalité et l'homoscédasticité des résidus du modèle sont vérifiées ainsi que leur autocorrélation. Lorsque plus d'une variable est retenue dans le MLR terminal, la contribution relative de chaque variable est évaluée en employant un partitionnement hiérarchique de variance (Chevan and Sutherland, 1991).

2.3 ACTIVITES ANTHROPIQUES

Un des objectifs de ce doctorat est d'observer l'impact qu'une activité anthropique exercée dans le bassin versant d'une tourbière de montagne peut avoir sur les flux de carbone organique à l'exutoire de cette dernière. Ainsi, au cours de ces trois années d'étude, chacun des deux bassins versants considérés a été soumis à une intervention anthropique. Ces interventions relèvent de pratiques courantes dans les Pyrénées et n'ont pas été prévues dans le seul intérêt de la recherche scientifique. Ces interventions ont été planifiées, organisées puis suivies en étroite relation avec les acteurs et les administrations locales.

2.3.1 LA COUPE FORESTIERE SUR LE SITE DE BERNADOUZE

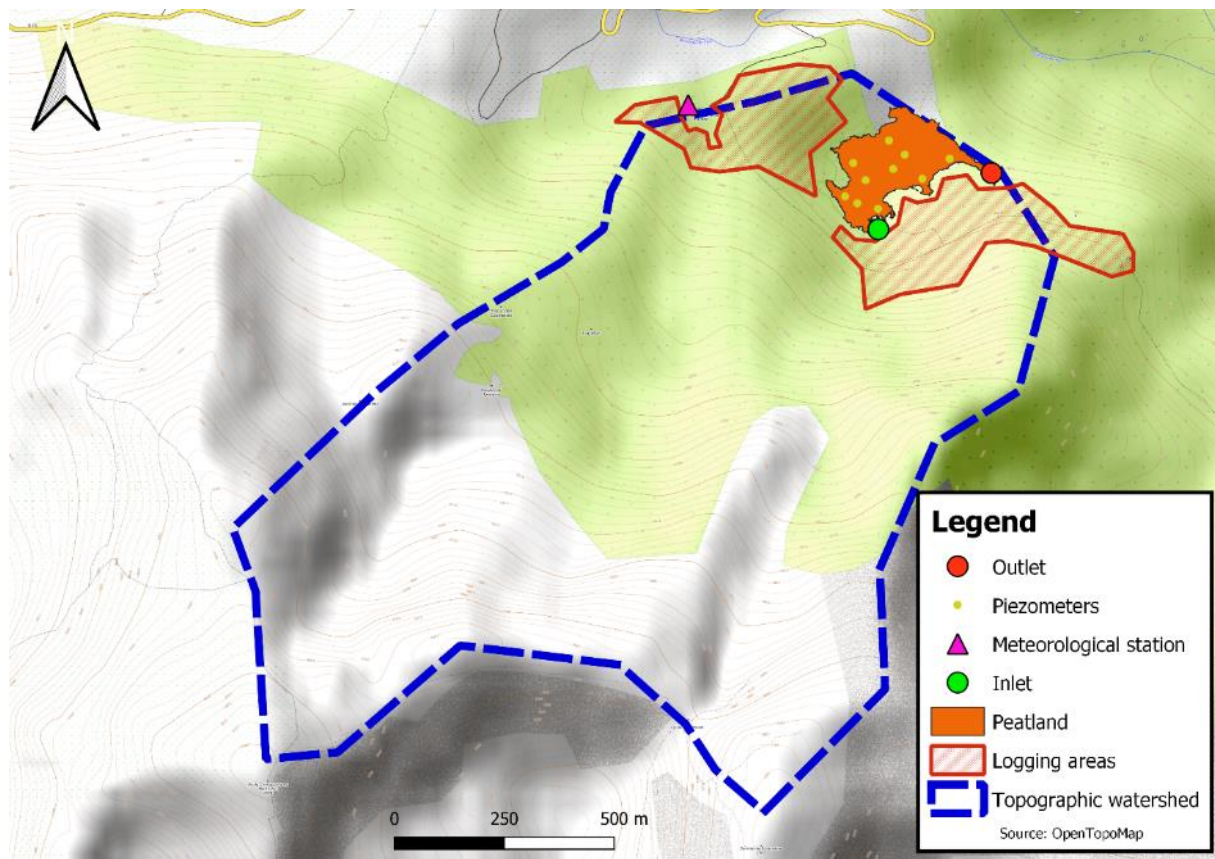


Figure 31 Cartographie de la coupe forestière menée à l'automne 2016 dans le bassin versant de Bernadouze.

Une coupe forestière a eu lieu entre le 16 octobre 2016 et le 22 novembre 2016 sur une partie du bassin versant topographique associé à l'exutoire de la tourbière de Bernadouze (Figure 31). Dirigée par l'ONF, cette coupe forestière, dite de « jardinage », a pour objectif l'irrégularisation des peuplements (principalement de hêtres) dans les forêts domaniales de Freychinède et de Bernadouze. L'activité sylvicole s'est étendue sur une surface d'environ 17 ha pour un volume de bois exploité de 1 245 m³. En moyenne, un arbre sur trois a été abattu sur les surfaces considérées. Les travaux ont été réalisés par une quinzaine de bûcherons et ont nécessité l'emploi de machines spécialisées dans le débardage et le portage de grumes. Des travaux préparatoires ont eu lieu dans le bassin versant, notamment à l'exutoire de la tourbière, afin de permettre le passage des engins spécialisés. Dans un premier temps, ces travaux n'ont eu aucune conséquence sur les mesures

effectuées à l'exutoire, cependant, suite à de fortes précipitations début novembre 2016, l'écoulement à l'exutoire a été modifié. Des travaux de remise en état de l'exutoire ont donc été engagés et se sont achevés le 22 novembre 2016.

2.3.2 LE BRULIS DE SURFACE SUR LE SITE D'ECH

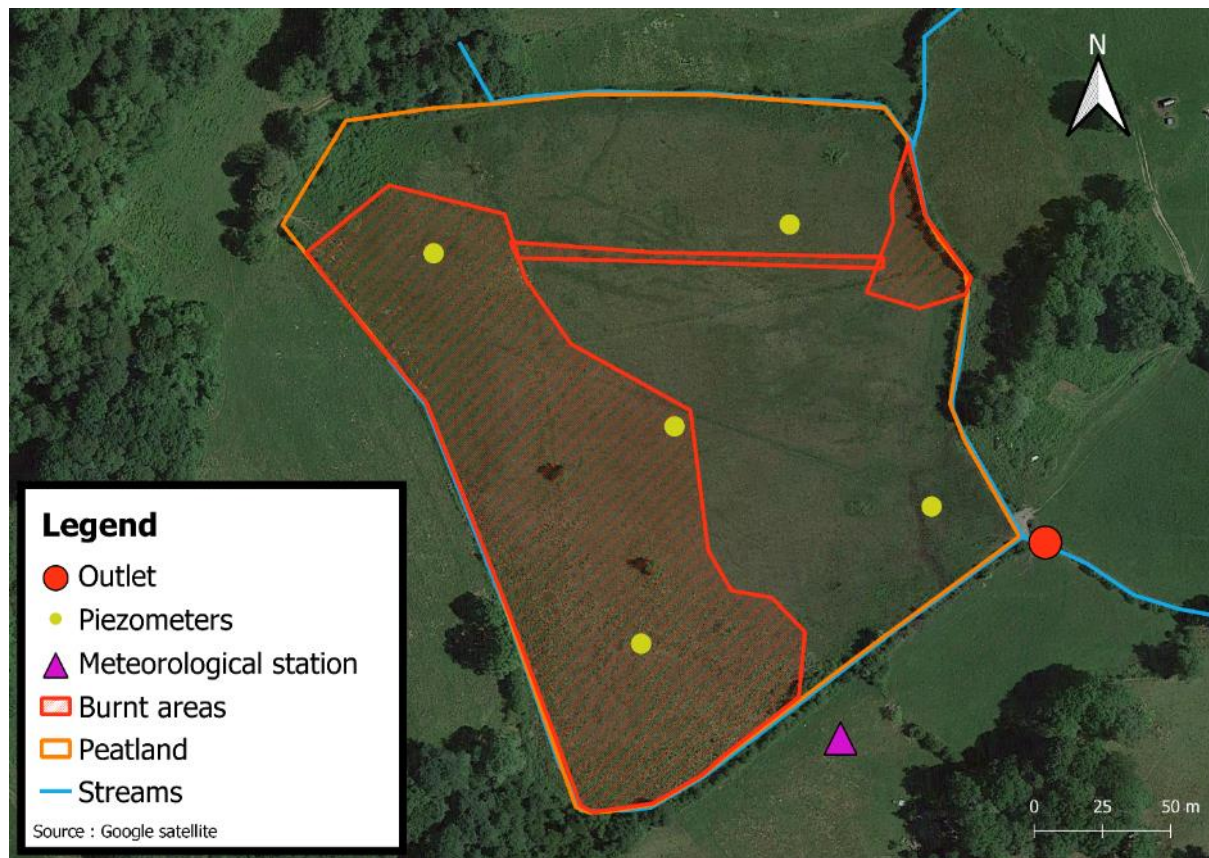


Figure 32 Cartographie du brulis de surface opéré en février 2019 sur la tourbière d'Ech.

Un brulis de surface a eu lieu sur une partie de la tourbière d'Ech le 19 février 2019 en début d'après-midi sous la direction de l'exploitant agricole. Le brulis a pour objectif de réduire le volume de fourrage non appétant et de favoriser la pousse d'une herbe plus tendre pour le bétail. Le brulis permet aussi de ralentir l'implantation des ligneux sur la tourbière et de garder la surface ouverte au pâturage. En accord avec l'exploitant, ce brulis n'a été menée que sur une partie de la tourbière afin de conserver des zones témoins (Figure 32). L'opération s'est déroulée sur une trentaine de minutes et a nécessité l'emploi de quatre personnes pour contenir l'avancée du feu par étouffage ou création de coupe-feu, notamment autour des piézomètres. Suite au changement brusque d'orientation du vent après l'initiation du brulis, le feu s'est déporté sur la zone Ouest de la tourbière initialement considérée comme zone témoin. Le brulis s'est étendu sur une surface totale d'environ 1,9 ha et a principalement impacté les touradons de molinie et la bruyère. Le feu ne s'est propagé qu'en surface et les horizons de tourbes n'ont pas ou très peu été impactés. Il convient d'ajouter que dans le bassin versant de la tourbière d'Ech, d'autres brulis ont été menés entre le 19 février et le 1^{er} mars 2019 notamment sur les pentes du Cossaout et du Soum d'Ech, cependant ces derniers n'ont pas pu être suivis, ni cartographiés. La tourbière d'Ech est fréquemment soumise à des brulis de surface, le dernier brulis recensé avant cette opération a eu lieu en avril 2017, cette fois sur la partie Est de la tourbière.

2.3.3 METHODES DE COMPARAISON PRE –POST PERTURBATIONS

L'influence des perturbations anthropiques est évaluée par comparaison des séries temporelles précédant et succédant les perturbations anthropiques considérées. L'exploration des séries temporelles est effectuée en calculant les moyennes arithmétiques et/ou les médianes des variables cibles. L'outil statistique de représentation graphique en boîte à moustache de Tukey est utilisé pour évaluer la distribution des variables. Chaque boîte détermine les quartiles de distributions (Q1=25 %, Médiane=50 % et Q3=75 %) et les moustaches correspondent aux valeurs situées maxima dans l'intervalle $[Q1-1.5*(Q3-Q1) ; Q3+1.5*(Q3-Q1)]$. Étant donné la distribution non normale des variables, le test non-paramétrique de Wilcoxon-Mann-Whitney tests (WMWt) est utilisé au seuil de significativité de 5 % (p-value) pour tester la proximité des médianes et la similarité des distributions.

Pour caractériser la part des écoulements dans le fonctionnement hydrologique des tourbières considérées, un coefficient d'écoulement (R_c) est calculé. Ce dernier n'est autre que le rapport entre le débit spécifique (Q) les précipitations annuelles (P).

Équation 14 Coefficient d'écoulement

$$R_c = \frac{Q}{P}$$

Afin de caractériser la qualité de la matière organique dissoute, le ratio des coefficients d'absorbance a250 et a365 nm (E2/E3) est déterminé pour chaque échantillon d'eau prélevé. Ce ratio est un proxy négativement corrélé au poids moléculaire et à l'aromaticité du COD (Helms et al., 2008 ; Peuravuori and Pihlaja, 1997). Les échantillons d'eau prélevés manuellement par les opérateurs sont considérés comme reflétant la biogéochimie du cours d'eau en période de basses eaux tandis que les échantillons prélevés automatiquement correspondent aux événements de crues.

Le suivi de la tourbière de Bernadouze a débuté à la fin de l'année 2012 dans la perspective d'étudier l'influence d'une coupe forestière. Dans ce bassin versant, les coupes forestières ont lieu tous les 30 à 50 ans, ce qui permet d'anticiper largement l'événement. Ainsi, à Bernadouze, l'instrumentation à haute fréquence a débuté un peu plus de deux ans avant la coupe. Dans le cas de la tourbière d'Ech, la fréquence des brulis est plus importante et leur date n'est déterminée qu'une semaine avant. À Ech, l'instrumentation a débuté un mois seulement après le brulis de 2017 et s'est arrêtée quatre mois après le brulis de 2019. Ces différences calendaires entre les deux perturbations ne permettent pas d'établir une fenêtre temporelle de comparaison commune sur les deux tourbières :

- À Bernadouze, les comparaisons sont établies sur deux périodes de durées similaires, correspondant aux deux années précédant la coupe forestière (16/10/2014 jusqu'au 16/10/2016) et aux deux années succédant la coupe forestière (23/11/2016 jusqu'au 23/11/2018). Les cumuls de données dans les séries temporelles où des périodes ne sont pas échantillonnées sont comblés au *pro rata* du pourcentage de données valides. Le faible pourcentage de données valides pour les piézomètres n°1 et n°4 ne nous permettent pas de les considérer dans ces travaux de comparaison.

- À Ech, les comparaisons quantitatives sont établies entre la période succédant le brulis (19/02/2019 au 23/05/2019) et la période équivalente mesurée un an auparavant (19/02/2018 au 23/05/2018).

Chapitre 3

Quantification des exports de carbone organique à l'exutoire de deux tourbières de montagne

STRUCTURE

Ce chapitre est scindé en deux parties :

- La première comporte un article scientifique accepté en Aout 2019 dans la revue *Journal of Geophysical Research : Biogeosciences*, sous le titre « Peatland contribution to stream organic carbon exports from a montane watershed ». Il fait référence à l'étude de la tourbière de Bernadouze sur la période 2015-2017
- La seconde partie présente les flux spécifiques établis pour les tourbières de Bernadouze et Ech en fonction des facteurs climatiques et hydrologiques sur les périodes respectives 2015-2018 et 2017-2019

RESUME

Du fait des fortes précipitations et des faibles températures qui les caractérisent, les climats montagnards, sub-alpins et alpins facilitent le développement des tourbières en altitude par le biais de bilans hydrologiques positifs. Ainsi, depuis le début de l'Holocène et suite à la fonte des grands glaciers du Würm, la turfigénèse s'est mise en place au sein de nombreux lacs postglaciaires ou le long des hydro systèmes d'altitudes. Ce développement est toutefois contraint par le relief escarpé des montagnes qui réduit les tourbières en des surfaces morcelées, dépassant rarement le kilomètre carré. Par conséquent les tourbières ne représentent qu'une faible proportion de la couverture paysagère des bassins versants de montagne. Ajoutée à leur difficulté d'accès et d'instrumentation, cette couverture restreinte fait des tourbières de montagnes un sujet sous représenté dans la recherche et la littérature scientifique spécialisée ; comparées aux tourbières des plaines boréales et tempérées.

L'objectif de ce chapitre est de contribuer à la compréhension générale du cycle du carbone dans ces écosystèmes d'altitude en évaluant l'export de carbone organique fluvial (dissous et particulaire). Cette évaluation s'effectue de manière quantitative sur la tourbière de montagne de Bernadouze (1343 m), située dans les Pyrénées ariégeoises, et la tourbière du col d'Ech (706 m) située dans les Hautes-Pyrénées. La particularité méthodologique de l'étude est d'employer des capteurs optiques à haute fréquence (30 min) de fluorescence de la matière organique dissoute et de turbidité comme proxy des concentrations de COD et de COP à l'exutoire des tourbières. Dans le cas de Bernadouze, un second dispositif de mesure est disposé en amont de la tourbière afin d'évaluer la contribution spécifique de la tourbière. Outre la justesse de quantification, les mesures à haute fréquence permettent d'identifier les principaux mécanismes et périodes d'exports de matière organique.

En s'appuyant sur quatre années de mesures à Bernadouze et deux à Ech, ce chapitre met en avant plusieurs particularités des tourbières de montagne. Tout d'abord, les exports de COD et de COP sont très variables aux exutoires des tourbières et s'intensifient durant les périodes de hautes eaux. Les crues durent une trentaine d'heures en moyenne dans ces bassins versants et ne représente au total cumulé que 10% de la période d'étude. Sur le site de Bernadouze, ces périodes de crues correspondent toutefois à 46 % des exports de COF du bassin versant. Les exports s'effectuent majoritairement sous la forme dissoute mais la proportion de POC atteint tout de même 17% du carbone total exporté. Toujours sur ce site, le dispositif d'instrumentation amont/aval révèle qu'au moins 63% du COD exporté de ce bassin versant provient de la tourbière

qui ne représente que 3% de la couverture paysagère. Ainsi, en prenant en compte la variabilité annuelle et le contexte karstique du bassin versant, le flux spécifique de COD à Bernadouze s'échelonne entre 16.1 ± 0.4 to 34.6 ± 1.5 $\text{g.m}^2 \cdot \text{yr}^{-1}$. A Ech, le flux spécifique est estimé autour de 20 ± 6.7 $\text{g.m}^2 \cdot \text{yr}^{-1}$. D'après les relations observées sur chaque site avec différentes variables hydro-climatiques, les précédentes évaluations confirment la part prédominante du débit dans le contrôle des flux de COD à l'exutoire des tourbières.

Dans ce chapitre la discussion s'articule autour des apports de l'instrumentation à haute fréquence dans l'évaluation d'exports de COF à l'exutoire des tourbières ; notamment dans un contexte montagnard à forte variabilité hydro-climatique. Enfin les spécificités topographiques des tourbières de montagne sont évoquées pour convenir que ces écosystèmes exportent du carbone organique dissous de manière similaire à ce qui est observé dans les tourbières de plaines septentrionales. Malgré une couverture paysagère réduite, les tourbières de montagnes influencent considérablement la qualité des eaux en tête de bassin versant.

3.1 PEATLAND CONTRIBUTION TO STREAM ORGANIC CARBON EXPORTS FROM A MONTANE WATERSHED

T. Rosset^{1,2*}, L. Gandois¹, G. Le Roux¹, R. Teisserenc¹, P. Durantez Jimenez¹, T. Camboulive¹ and S. Binet³

¹EcoLab, Université de Toulouse, CNRS, Toulouse, France.

² LabEx DRIIHM, CNRS/INEE, France

³ Université d'Orléans, CNRS/INSU, BRGM, ISTO Orléans, France

KEY POINTS

- High frequency monitoring revealed that $46\pm 3\%$ of the stream organic carbon exports occurs during high discharge events (9 % of time)
- A small peatland area (3%) contributes at least 63% of the stream organic carbon exports from a mountainous watershed
- DOC specific flux from the studied montane peatland ranges from 16.1 ± 0.4 to 34.6 ± 1.5 g C m⁻² yr⁻¹

ABSTRACT

Mountains contain many small and fragmented peatlands within watersheds. As they are difficult to monitor, their role in the water and carbon cycle is often disregarded. This study aims to assess the stream organic carbon exports from a montane peatland and characterizes its contribution to the water chemistry in a headstream watershed. High frequency in situ monitoring of turbidity and fDOM were used to quantify respectively particulate (POC) and dissolved (DOC) organic carbon exports at the inlet and outlet of a peatland over three years in a French Pyrenean watershed (1343 m.a.s.l.). The DOC and POC signals are both highly dynamic, characterized by numerous short peaks lasting from a few hours to a few days. Forty-six percent of the exports occurred during 9% of the time corresponding to the highest flows monitored at the outlet. Despite its small area (3%) within the watershed, the peatland contributes at least 63% of the DOC export at the outlet. The specific DOC flux ranges from 16.1 ± 0.4 to 34.6 ± 1.5 g.m². yr⁻¹. POC contributes 17% of the total stream organic carbon exports from the watershed. As the frequency of extreme climatic events is expected to increase in the context of climate change, further studies should be conducted to understand the evolution of under-estimated mountainous peatland carbon fluxes and their implication in the carbon cycle of headwaters.

PLAIN LANGUAGE SUMMARY

Since the last glacial period, peatlands have accumulated large stocks of organic carbon. Despite representing only 3% of global continental surfaces, they store about 22% of the continental soil carbon stock. In the context of global change, peatland carbon sequestration capacity needs to be carefully monitored. In addition to greenhouse gas exchanges with the atmosphere, determining this capacity requires the quantification of aquatic organic carbon exports. Aquatic organic carbon exports have rarely been investigated at mountainous peatlands. Moreover, global change is expected to drastically modify mountain hydrology, influencing aquatic carbon exports and carbon balance of mountainous peatlands. Using high frequency in situ instrumentation, this

study shows the annual quantity of aquatic organic carbon exported from a montane peatland in the French Pyrenees is in the same range as Northern lowland peatlands. These highly variable exports mainly occur during high discharge events due to snowmelt or rainfalls. Despite its restricted area, this montane peatland is the main contributor of aquatic organic carbon in the watershed. Peatlands influence headwater chemistry and further study must be conducted to monitor the evolution of these mountainous carbon stocks.

3.1.1 INTRODUCTION

Mountains represent around 25% of the global continental surfaces excluding Greenland and Antarctica (Kapos et al., 2000; Meybeck et al., 2001). They play a key role in the global water cycle by storing and supplying fresh water to lowlands (Viviroli et al., 2007). Thanks to these high-altitude water storages, peatlands have been able to form in many mountainous regions over the world since (~15 000 years BP) the last ice age (Chen et al., 2014; Chimner and Cooper, 2003; Cubizolle and Thebaud, 2014; Dodson, 1987; Dudová et al., 2013; Squeo et al., 2006). The surface coverage of mountainous peatlands (>1000 m.a.s.l.) is strongly controlled by topography (Chimner et al., 2010) and consequently they are never mentioned in global carbon assessments (Leifeld and Menichetti, 2018; Scharlemann et al., 2014; Yu et al., 2010). Although taken individually their size is negligible compared to vast high latitude or tropical peatlands, they store between ~1200 (Cooper et al., 2012) and ~1500 Mg C.ha⁻¹ (Hribljan et al., 2015) which concurs with the average storage of 1330 Mg C.ha⁻¹ defined for boreal peatlands (Gorham, 1991). Summed together mountainous peatlands may represent a valuable carbon stock that needs to be defined globally, understood (Morris et al., 2018) and preserved through current global changes. Because of their remote location, peatlands in mountains are much less studied than their lowland counterparts and only a few studies have investigated their carbon dynamics. These studies mainly focused on gaseous carbon fluxes (Chimner and Cooper, 2003; Pullens et al., 2016) or carbon stock accumulation (Chen et al., 2014; Drexler et al., 2015) but only one mountainous site in Germany has been investigated with regard to stream organic carbon exports (Birkel et al., 2017; Broder and Biester, 2015).

The stream exports of carbon from peatlands have attracted scientific interest over the last decades (Cole et al., 2007; Gandois et al., 2013; Laudon et al., 2011; Roulet and Moore, 2006; Webb et al., 2018). Due to their high organic carbon content and hydraulic connectivity to streams, peatlands have been identified as major carbon contributors to surface waters, both globally (Aitkenhead and McDowell, 2000; Hope et al., 1994) and locally (Ågren et al., 2014; Billett et al., 2006; Laudon et al., 2011). Stream carbon exports include dissolved organic carbon (DOC) and particulate organic carbon (POC) as well as dissolved CO₂ and CH₄ (Webb et al., 2018). In vast and peat-dominated watersheds, DOC is the main form, contributing more than 90 % of total carbon exports (Dinsmore et al., 2010; Hope et al., 2001; Laudon et al., 2011; Leach et al., 2016; Roulet et al., 2007). These exports have been shown to be crucial in establishing the net carbon balance of peatlands (Dinsmore et al., 2010; Nilsson et al., 2008), as they may exceed the Net Ecosystem carbon Exchange (NEE) (Roulet et al., 2007). In addition to playing an important role in the peatland carbon cycle (Holden, 2005), exports of stream organic matter from peatlands have several implications: they can disrupt the downstream food chain and impact the biomass production (Carpenter and Pace, 1997), they can affect the quality of drinking water (Ritson, 2015; Tang et al., 2013), they can transport potentially harmful elements along inland waters

(Broder and Biester, 2017; Rothwell et al., 2007; Tipping et al., 2003) and they can become a considerable source of atmospheric CO₂ after being mineralized through inland waters (Dawson et al., 2004; Dean et al., 2019; Moody et al., 2013).

Stream organic carbon exports (DOC and POC) from lowland peatlands present clear seasonal and inter-annual variability related to meteorological and hydrological conditions (Dinsmore et al., 2013; Leach et al., 2016). This variability is enhanced in alpine or montane altitudinal belts (Holdridge, 1967) where peatlands face extreme weather conditions (storms, flash floods, large ranges of temperature). However, their remote locations and the unpredictability of sudden climatic events make a relevant water sampling monitoring difficult. Optical properties of the organic matter (absorbance and fluorescence) have been used to develop sensors for high frequency in situ sensing of organic carbon in streams (Downing et al., 2009; Rode et al., 2016). These sensors have revealed unexpected temporal variability for organic carbon concentrations in streams draining peatlands (Austnes et al., 2010; Grayson and Holden, 2012; Koehler et al., 2009; Pellerin et al., 2011; Ryder et al., 2014; Strohmeier et al., 2013; Tunaley et al., 2016). Associated with high frequency meteorological and hydrological surveys, stream organic carbon concentration monitoring contributes to a better understanding of the carbon mobilization processes and temporality in the watersheds (Bernard-Jannin et al., 2018; Birkel et al., 2017). High frequency sensing of streams is also an effective way to compare and question the relevancy of stream carbon export assessments based on sporadic water samples (Walling and Webb, 1985). The purpose of this study was to assess the stream organic carbon (POC and DOC) exports from a montane peatland (1343 m.a.s.l) over a three-year period (January) 2015 to (December) 2017 in the French Pyrenees. A high frequency stream organic carbon monitoring system was deployed at the inlet and the outlet of the peatland to specifically determine its biogeochemical role in the watershed. The scientific objectives of this study were (1) to quantify the stream organic carbon exports from a montane watershed containing a peatland, (2) to assess the specific contribution from the peatland to the watershed stream organic carbon exports, (3) to characterize stream organic carbon exports drivers and temporality in montane climatic conditions.

3.1.2 STUDY SITE

The Bernadouze peatland is located at 1343 m.a.s.l. in the Eastern part of the French Pyrenean mountains (42.80273 N; 1.42361 E). The peatland covers an area of about 4.7 ha and is located in a 1.4 km² north-exposed and particularly steep watershed (peak Mont Ceint =2088 m.a.s.l / average slope= 50%). The peatland is classified as a soligenous fen since it depends on a continuous water supply stemming from precipitation and surficial runoff (Joosten and Clarke, 2002). Due to its size and its altitude, the Bernadouze fen is representative of the peatlands identified in South-Western Europe alpine and montane areas (Moen, 2017; SOeS, 2013). A particularity of the peatland is that it lies on a major tectonic fault separating limestone and granitic bedrock (Ternet et al., 1997). Located mainly on a limestone bedrock, the watershed integrates water losses in karst features. The soils are shallow and classified as Rendic Leptosols (WRB). The main vegetation in the watershed is a beech forest which extends from the border of the peatland to 1800 m.a.s.l. The highest areas are covered by grassland, cliffs and rocks.

From a post glacial lake, the peatland has accumulated over 10 000 years to an average depth of 2 m with extreme accumulation zones of up to 9.5 m (Jalut et al., 1982; Reille, 1990). The current

vegetation is typical of a minerotrophic peatland with species such as *Carex demissa* and *Equisetum fluviatile*. However, the presence of small hummocks of *Sphagnum palustre* and *Sphagnum capillifolium* reveals progressive ombrotrophic processes in some peatland areas (Erudel et al., 2017; Henry et al., 2014).

Over the 2015 to 2017 period, the annual precipitations and mean annual temperature of the site were respectively 1718 ± 127 mm.yr⁻¹ and 8.2 ± 0.6 °C which concurs with the SAFRAN atmospheric reanalysis over the 1959-2013 period (Vidal et al., 2010) and previous meteorological monitoring in an adjacent valley (Szczypa et al., 2015). The peatland is subject to sub-zero temperatures and a snow cover from December to April with a snow height exceeding 2m.

The different sub-catchments feeding the peatland were identified from a survey using the Digital Elevation Method with a 5m horizontal resolution (Marti et al., 2016) and the surfaces of each sub-catchment were estimated using the Spatial Analyst-Hydrology-Watershed Toolset in the ARCGIS™ toolbox. *In situ* flow measurements (section 3.3) showed that the major upstream contributor to the peatland is the sub-catchment n°4 (Figure 33). Due to the water losses in karst features, the upstream sub-catchment n°2 is not fully hydrologically linked to the outlet which has a variable influence on the discharge at the outlet.

Selective logging was carried out during autumn 2016 in the lowest forested part of sub-catchments n°4, 5 and 6.

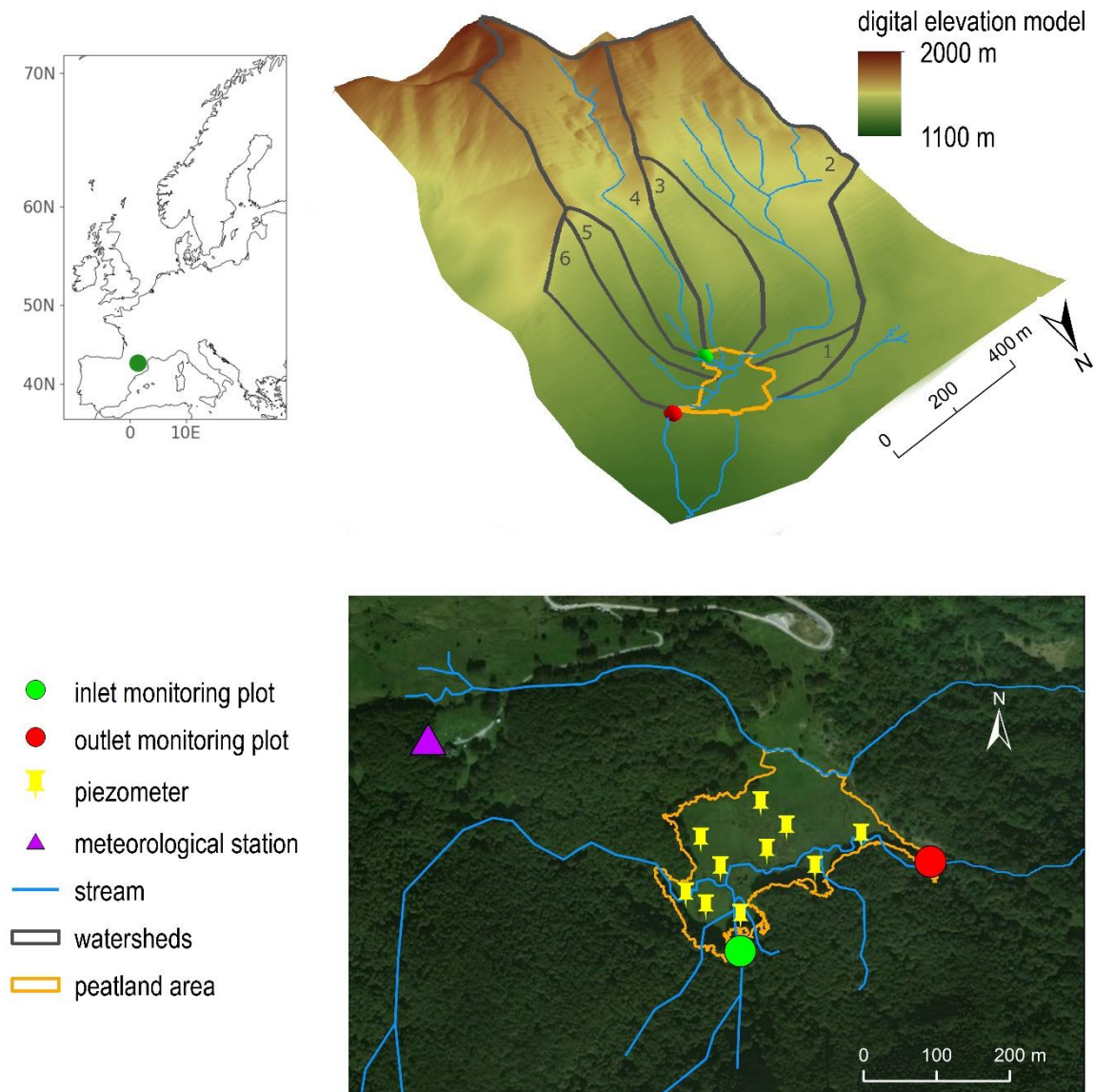


Figure 33. a) Location map of Bernadouze peatland in Europe. b) 3 dimension map of the mountainous watershed of Bernadouze peatland. The different sub-catchments feeding the peatland are numbered from 1 to 6. Inlet n°4 (green plot) corresponds to the entry of the unique perennial stream flowing across the peatland; it corresponds to the outlet of sub-catchment n°4. Due to observed karst discrepancies, sub-catchment n°2 does not fully supply the watershed at the outlet of the peatland (red plot). c) Satellite view of the Bernadouze peatland and the site instrumentation. Map source: Esri, DigitalGlobe, Geoeye, Earthstar Geographics, CNES/Airbus DS, USDA, USGS, AEX, Getmapping, Aerogrid, IGN, IGP, swisstopo, and the GIS User Community.

3.1.3 MATERIALS AND METHODS

3.1.3.1 SITE INSTRUMENTATION

Site monitoring started in 2014. This paper presents high frequency data collected from January 1st 2015 to December 31st 2017. Precipitation (solid and liquid) and air temperature were recorded every 30 minutes by an automatic weather station installed on a small hill (1416 m.a.s.l) close to the peatland (Figure 33) (Gascoin and Fanise, 2018).

To identify the specific contribution of the peatland, two identical multi-parameter probes (YSI Exo2, USA) were installed at the outlet of the peatland (December 2013) and at inlet n°4 (September 2016). Inlet n°4 is the only perennial stream source flowing through the peatland. At both sites, fluorescence of the dissolved organic matter (fDOM, $\lambda_{\text{excitation}}=365\pm 5$ nm / $\lambda_{\text{emission}}=480\pm 40$ nm), turbidity, water level and temperature, pH and specific electrical conductance were measured *in situ* every 30 minutes. A sensor wiper prevents the sensors from biofouling and the probes were inspected and calibrated monthly.

3.1.3.2 WATER SAMPLING AND ANALYSIS

Grab water sampling was performed every two weeks at inlet n°4 and at the outlet of the peatland. Piezometer wells ([1.5, 2.5] m depth) (Figure 33), were used to sample porewater on three occasions (2013, 2014, 2015) during baseflow. Grab water samples were filtered on site using a manual peristaltic pump and 0.22 μm cellulose acetate filters (GSWP04700 Merck-Millipore, USA). To avoid contamination from cellulose, a first batch of collected water was used to rinse the filter before definitive sampling. Water samples were stored in a cool box and brought back to the laboratory where they were stored at 6°C until analysis. Flood water sampling was performed 4 times at inlet n°4 and 9 times at the outlet using automatic water samplers (ISCO 3700, USA). During each flood, 24 samples of raw water (950 mL) were taken at a frequency based on the observed time lag of discharge (1 hour for rainfall and 4 hours for snowmelt driven flood events). Flood water samples were collected within the 48 hours following the last sampling. Non-purgeable organic carbon (NPOC, referred to hereafter as DOC) concentration was analyzed on filtered samples after acidification to pH 2 with a TOC-5000A analyzer (Shimadzu, Japan). The quantification limit of the analyzer was 1 mg L⁻¹. Above this value, the analytical uncertainty was evaluated to ± 0.1 mg L⁻¹. Reference material included ION-915 and ION96.4 (Environment and Climate Change Canada, Canada). Particulate organic carbon (POC) concentration of flood samples was estimated by filtering 500 mL of bulk water with a combusted and pre-weighed 0.7 μm glass fiber filter (GF/F WHA1825047, Whatman, UK). According to the quantification limit of the weighing scale (± 0.5 mg), only filters containing a suspended material concentration higher than 1 mg L⁻¹ were considered. Filter areas (disk of 6.5 mm radius) were cut and analyzed with a Flash 2000 Organic Elemental Analyzer (Thermo Fisher Scientific, USA) to determine the POC mass of the considered filter piece. The quantification limit of the analyzer was 0,200 μg . Depending on the homogeneity of the particulates deposited on the filter, between one and ten replicates were analyzed to assess the POC mass on the whole filter and thus the POC concentration of the sample.

3.1.3.3 IN SITU DATA CALIBRATION

Discharge was calculated at 30-minute intervals using water levels monitored at inlet n°4 and at the outlet. Two theoretical rating curves were calculated using the xsecAnalyzer tool (NRCS Water Quality and Quantity Technology Development Team, USA) and optimized to fit discharge values acquired by salt dilution measurements (Gees, 1990).

The correction of fDOM data for turbidity, inner filter effect and temperature was explored (Downing et al., 2012; de Oliveira et al., 2018; Watras et al., 2011). Since absorbance values at 254 nm were consistently below 0.6 (de Oliveira et al., 2018), no correction for inner filter effect was applied to the signal. Short peaks of turbidity > 20 FNU potentially disturbed fDOM monitoring (Downing et al., 2012). During these peaks, raw contiguous fDOM data were removed from the data set and linearly interpolated when non disturbed fDOM data were separated by less than 6

hours. No other correction was applied for turbidity. Lastly, fDOM data were corrected for water temperature as mentioned by de Oliveira et al., (2018). High frequency DOC concentration was calculated using the relationship linking fDOM data to DOC concentration in flood and grab-water samples. The model chosen was a linear regression ($[DOC]=a*fDOM+b$) described by the following parameters ($a=0.193$, $b=-0.06$, number of observations =167, $r^2=0.93$, $p\text{-value}<0.001$) (Supplementary material n°1). This model was applied at inlet n°4 and at the outlet since fDOM calibration tests had been conducted in the laboratory showing no significant differences between the two sensors. POC concentration at the outlet was estimated at 30-minute intervals using a model based on the natural logarithm of the turbidity ($[POC]=a*\ln(\text{Turbidity})+b$) described by the following parameters ($a=0.55$, $b=0.04$, number of observations=30, $r^2=0.65$, $p\text{-value}<0.01$) (Supplementary material n°2). At the inlet, calibration of the turbidity sensor could not be performed because not enough filters contained sufficient material for quantification.

3.1.3.4 FLOOD PERIOD DEFINITION AND IDENTIFICATION

Flood periods were identified in the discharge signal according to a hydrograph separation method (McDonnell, 2009) specific to the outlet of Bernadouze peatland and compiled in a Python script. In this script a flood starts with a positive gradient of 5 L s^{-1} between two successive sample points, which corresponds to a water elevation of 1 cm at the outlet at low flow. A flood finishes at the end of the sub-surface flow compartment on the falling limb of each flood hydrograph. The MRCTools v3.1 software (Posavec et al., 2017) was used to model a master recession curve and define a unique sub-surface flow limit specific to the outlet discharge data from 2015 to 2017. To mitigate the high frequency variability in the discharge signal, it was determined that the end of a flood occurred when the average of four continuous discharge values exceeded the sub-surface flow separation limit. Lastly, floods occurring less than 24 hours apart were grouped into a single flood event.

3.1.3.5 EXPORTS AND SPECIFIC FLUX CALCULATION

Each of the following equations were written using DOC notation. Equations n°1,5,6 are also used for POC.

At each monitoring point j , the export $m_{j,DOC}$ was estimated (Equation 1) with Q_i and $[DOC]_i$ corresponding to data simultaneously collected at the logging time i and Δt corresponding to the high frequency rate of 30 min.

Équation 15

$$m_{j,DOC} = \int (Q * [DOC]) * dt \approx \Delta t * \sum_0^N Q_i * [DOC]_i$$

Based on the sub-catchment surface, estimated with the DEM, the specific flux (F_j) of each monitoring point is equal to the exported mass divided by the surface (A_j) of the sub-catchment j considered:

Équation 16

$$F_{jDOC} = \frac{m_{jDOC}}{A_j}$$

From the mass conservation equation, the outlet exported mass can be broken down into different sub-catchments:

Équation 17

$$m_{\text{outletDOC}} = m_{\text{peatlandDOC}} + \sum_{j=1}^6 m_{j \text{ DOC}}$$

Since 2014, stream organic carbon concentrations measured at the outlet of sub-catchment n°2 were similar to the ones sampled at the outlet of sub-catchment n°4 (Appendix Figure 39). Assuming that sub-catchment n°4 is representative of all the 6 sub-catchments that feed the peatland, the specific flux of the peatland can be calculated as follows:

Équation 18

$$F_{\text{peatland,DOC}} = \frac{m_{\text{outlet,DOC}} - \frac{(A_{\text{outlet}} - A_{\text{peat}})}{A_{\text{inlet4}}} * m_{\text{inletn°4,DOC}}}{A_{\text{peatland}}}$$

As mentioned previously, the Bernadouze peatland lies on a karst system, which could lead to an overestimation of the feeding area of the outlet due to ground flow loss. Perennial water losses observed along the stream of sub-catchment n°2 indicated that this stream does not feed the inlet of the peatland continuously but may occasionally do so during high flow events. These karst discrepancies have an effect on the calculation of specific fluxes because they can reduce the term A_{outlet} of the effective catchment area. Therefore, for the rest of the discussion, a specific flux range will be denoted as follows, [x,y]. The first number (x) represents the specific flux calculated with the entire watershed area while the second number (y) represents the specific flux calculated after removing the area of sub-catchment n°2.

3.1.3.6 OUTLIERS AND GAP FILLING

Water level, fDOM and turbidity outliers due to maintenance were corrected manually by applying linear regressions between the closest validated data. Battery or sensor dysfunctions and wiper failures prevented data acquisition and signal measurements during different periods. A linear model ($r^2=0.99$, $p\text{-value} < 0.01$) based on total precipitation recorded in Aulus-les-Bains (733 m, (42°48'N, 1°20'E)) was built to generate total daily precipitation in Bernadouze when precipitation data from the *in-situ* weather station were not available. Missing discharge and stream organic carbon concentration (DOC and POC) data were replaced respectively by the extrapolated average (eq. 5) and the discharge weighted average (eq.6) calculated over the 2015-2017 period. At inlet n°4, annual discharges for 2015 and 2016 were estimated using the precipitation/discharge ratio observed for 2017. Annual DOC exports were estimated with 20% of uncertainty by multiplying the previously estimated annual discharges by the average DOC concentration observed in 2017 at inlet n°4.

Équation 19

$$\bar{Q} = \int_0^t Q(t) * dt \approx \frac{\sum_{i=1}^n Q_i * \Delta t_i}{\sum_{i=1}^n \Delta t_i}$$

with $\Delta t_i = \text{high frequency rate} = 30 \text{ min}$

Équation 20

$$\overline{[X]} = \int_0^t [X](t) * Q(t) * dt \approx \frac{\sum_{i=1}^n Q_i * [X]_i * \Delta t_i}{\sum_{i=1}^n Q_i * \Delta t_i}$$

3.1.3.7 FLUX UNCERTAINTIES

A Monte Carlo simulation approach was used to estimate uncertainties on calculation of the fluxes (equation n°2) as detailed by (Cook et al., 2018). At each logging time, discharge and stream organic carbon concentration values were defined according to a normal distribution centered on the observed data with a standard deviation defined as follows: for discharge data at the outlet, the standard error was set at 7% of the observed data for values lower than 360 L.s-1 and 17% for higher ones; at the inlet, the discharge standard error was set at 10% for all values. The standard errors for both DOC and POC concentration were assumed to be ± 0.5 mg.L-1. After 5 000 iterations for each flux calculation, the best-estimate value was taken as the mean and the standard error estimation was taken as the standard deviation of the flux.

3.1.4 RESULTS

3.1.4.1 OUTLET STREAM HYDROCHEMISTRY

At the outlet of Bernadouze peatland, the average baseflow was 16 L s⁻¹, ranging from 0.5 to 620 L s⁻¹. Base flow conditions occurred both during winter (November to February) when most precipitation occurs in the form of snow and during summer (July to September) when evapotranspiration processes are highly active due to high temperatures and less frequent rain events (Figure 34). High flows ('flood events') occurred throughout the year and lasted from 90 minutes to 10 days. They originate from snowmelt (December to April) or heavy rainfall associated with rises in air temperature (May to November). Rain events caused rapid discharge responses (~ 1 hour), with sharp discharge gradients (e.g., from 2 L s⁻¹ to 722 L s⁻¹ in 1 hour during the 2016 July flood event). Using the flood definition specified in the method section (3.4), 95 different flood events were identified over three years (dark blue line). They constituted 9% of the timeline and had an average duration of 30 hours. The 95 discharge peaks ranged from 9 to 1251 L s⁻¹ and the discharge average over those events was 132 L s⁻¹.

DOC concentrations ranged from 0.6 to 9.9 mg L⁻¹ at the outlet of Bernadouze peatland, with an average of 1.5 mg L⁻¹. The DOC concentration (Figure 34-c) presented many short and variable peaks distributed unevenly along the timeline. The largest peak amplitudes occurred each year over periods extending from April to October corresponding to the highest daily mean temperature periods. Each DOC concentration peak started simultaneously with a rising limb in the discharge. However, DOC concentration peaks of similar amplitude were triggered during extremely contrasted discharge events. No systematic relationship was observed between DOC concentration and discharge values.

POC concentration averaged over three years in Bernadouze was 0.2 mg L⁻¹ and varied between 0.0 and 5.3 mg L⁻¹. The POC concentration signal (Figure 34-d) was composed of low base concentration periods (<0.1 mg L⁻¹) and intense peaks lasting no longer than 60 minutes. The POC concentration peaks were distributed throughout the seasons but were more frequent in autumn. Each POC concentration peak started simultaneously with a rising limb in the discharge. However,

similar to DOC, no systematic relationship was observed between POC concentration and discharge values. Moreover, no relationship was observed between DOC and POC concentration.

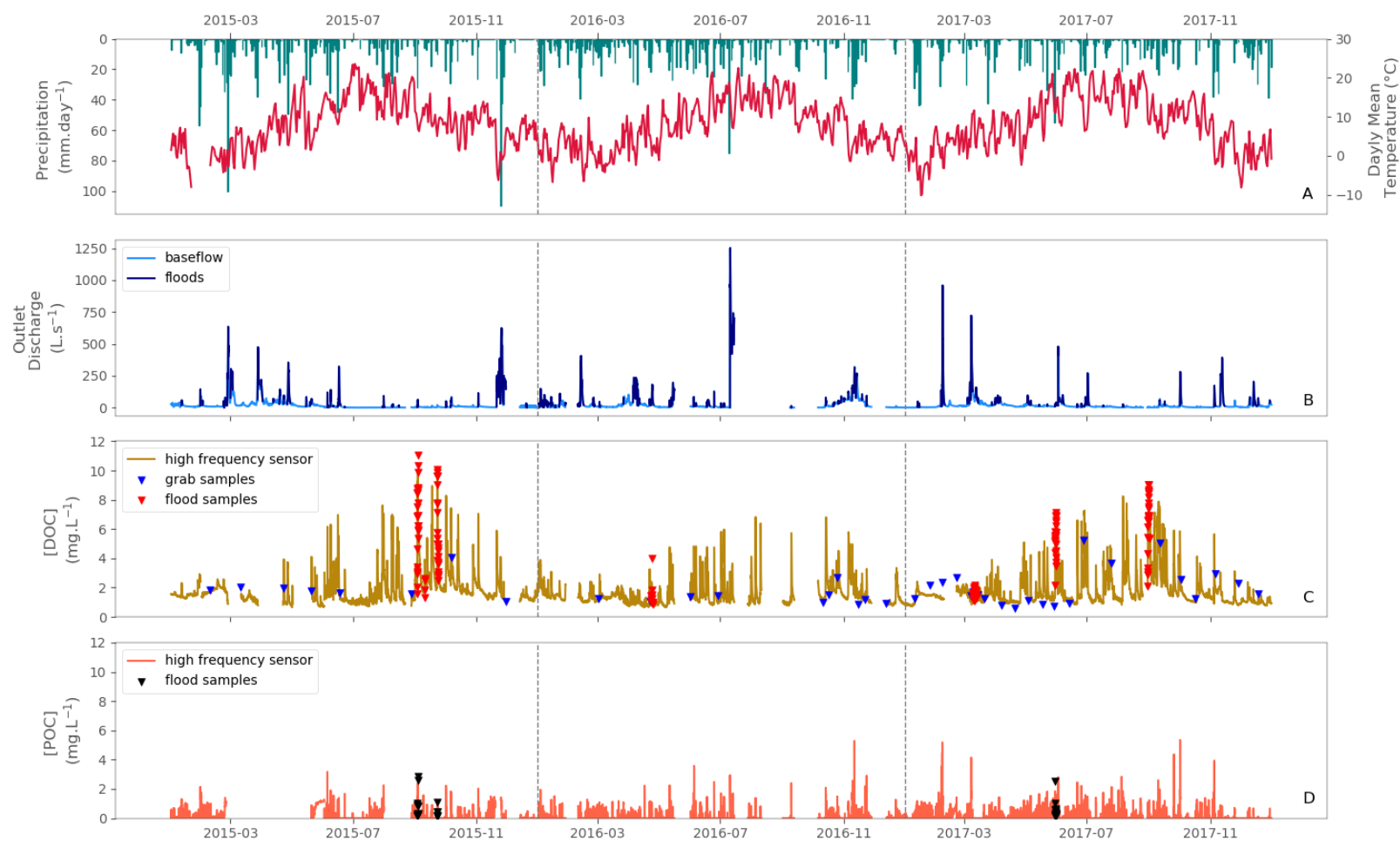


Figure 34 Precipitation and air temperature (a), discharge (b) high frequency DOC concentration (c) and high frequency POC concentration (d) time series observed at the outlet of the Bernadouze peatland over three years (1st January 2015 to 31st December 2017). The vertical grey lines represent a change of year. The dark blue periods on the discharge signal represent floods. Blue and red triangles in timeline (c) refer to DOC concentration measured in grab water samples and automated flood samples respectively. Black triangles in timeline (d) refer to POC concentration measured in automated flood samples.

3.1.4.2 DETAILED FLOOD ANALYSIS AT THE OUTLET

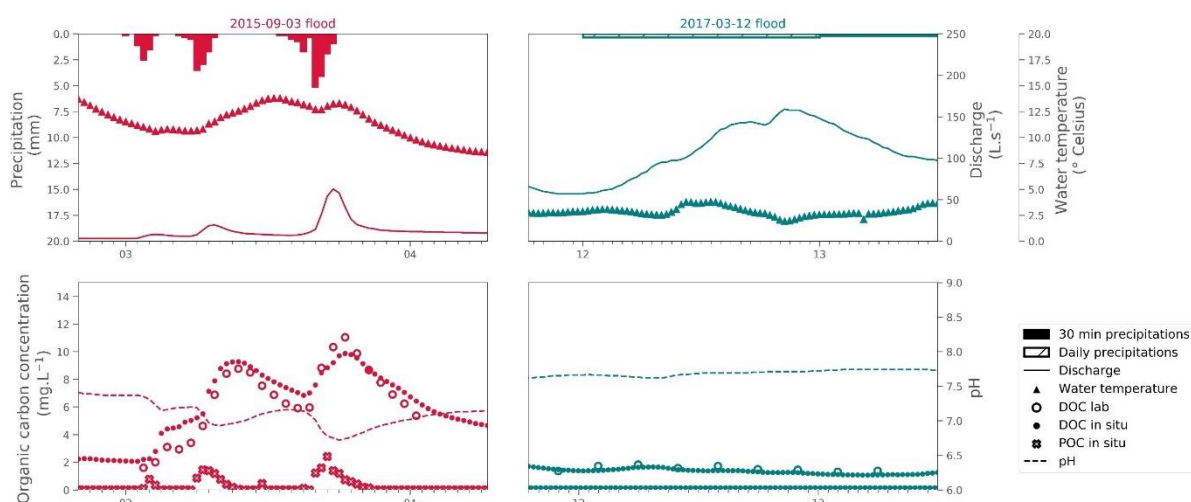


Figure 35 High frequency sampling flood analysis. The summer event (red time series) occurred in September 2015 and the winter event occurred in March 2017. The two top graphs represent precipitation, discharge and water temperature observed at the outlet of the Bernadouze peatland. Precipitation during the summer event (red) is represented hourly whereas in the second event the rain gauge was damaged. Precipitation was modelled and could only be represented daily. The two bottom graphs represent pH, DOC concentrations derived from fDOM, measured DOC concentrations and POC concentration derived from turbidity observed at the outlet of the Bernadouze peatland.

Figure 35 shows the two seasonal flood patterns monitored and sampled at the outlet of the peatland. Only *in situ* high frequency results will be discussed in the following sections. The first flood occurred at the end of the summer of 2015 and was characterized by a maximum DOC concentration of 9.9 mg L^{-1} , a maximum POC concentration of 2.4 mg L^{-1} and a maximum outflow of 63 L s^{-1} . The second flood was monitored at the end of the winter of 2017; it reached a maximum DOC concentration of 1.8 mg L^{-1} and a maximum discharge of 159 L s^{-1} whereas POC concentration was negligible for the whole period.

During the summer flood (Figure 35-a), three precipitation events ($6+10+16=32 \text{ mm}$) generated three successive increases in discharge and organic carbon (DOC and POC) concentration. For each event, organic carbon concentration started to rise simultaneously with discharge. POC concentration peaked simultaneously with discharge whereas DOC concentration peaked one hour after the discharge peak. The DOC concentration was not directly related to discharge or precipitation since the second and the third DOC concentration peaks were of similar magnitudes (9.3 and 9.8 mg L^{-1}) for different amounts of rain (10 and 16 mm) and discharge (20 and 63 L s^{-1}) peaks. Water temperature followed a diurnal cycle despite slight decreases observed after the precipitation events. The average water temperature was $11.5 \text{ }^\circ\text{C}$ and no correlation with other variables was found. DOC and POC exports during this flood were respectively estimated at $10.4 \pm 0.9 \text{ kg}$ and $1.1 \pm 0.6 \text{ kg}$, with mean export rates of $226 \pm 21 \text{ g } 30\text{min}^{-1}$ and $16 \pm 9 \text{ g } 30\text{min}^{-1}$.

The winter flood (Figure 35-b) was composed of one main discharge elevation due to a small rain event (total over the period= 13 mm). During the discharge event, no organic carbon concentration peaks were observed as the signals remained stable in low ranges from 1.1 to 1.8 mg L^{-1} for DOC, and were null for POC. The water temperature ranges were low due to the snowmelt [$1.9, 3.8$] $^\circ\text{C}$

with a minimum observed during the highest discharges. DOC exports during this winter flood event were estimated at 40.5 ± 15.7 kg with a mean export rate of 220 ± 85 g 30min^{-1} .

3.1.4.3 INLET AND OUTLET HYDROCHEMICAL TRENDS

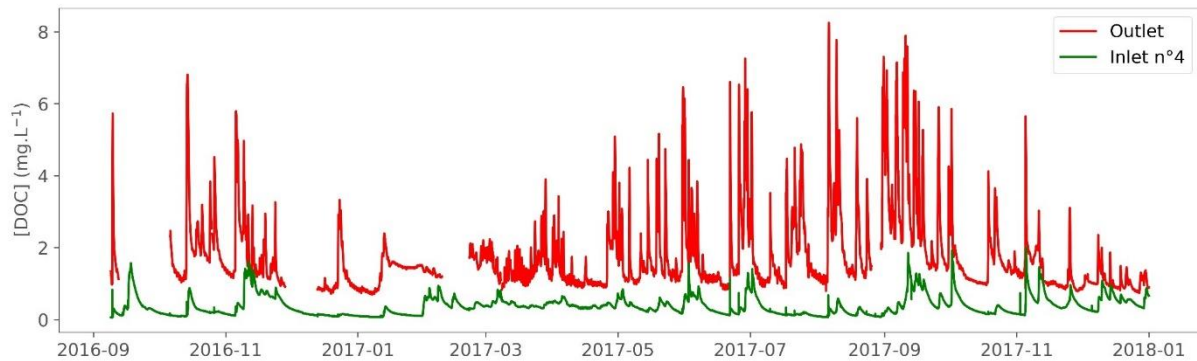


Figure 36 DOC concentration time series observed simultaneously at inlet 4 (green) and at the outlet (red) over 16 months (6th September 2016 to 31st December 2017).

From September 2016 to January 2018 at inlet n°4, DOC concentration ranged from 0.1 to 2.0 mg L^{-1} with an average value of 0.6 mg L^{-1} (Figure 36). Over the same period at the outlet, DOC concentration ranged from 0.7 to 8.3 mg L^{-1} with an average of 1.7 mg L^{-1} . Both signals are partitioned between short DOC concentration peak events and long periods of low concentration stabilized around 0.1 mg L^{-1} at inlet n°4 and 1.0 mg L^{-1} at the outlet. By comparing several DOC concentration peak events in the timeline, it was established that the maximum DOC concentration at the outlet preceded the one at inlet n°4 by an average of 7 hours. When comparing similar events on the timeline, the magnitude ratio of the DOC concentration peaks $[\text{DOC outlet}]/[\text{DOC inlet n}^\circ 4]$ varied from 1.5 to 21 (adjusted with the 7-hour delay).

At inlet n°4, pH was stable around 8.1, whatever the hydrological conditions. This was not the case at the outlet where pH ranged between 6.6 and 8.0 (Figure 37). The decreases of pH at the outlet during floods were associated with a rise in DOC concentrations (Figure 37). The outlet water chemistry can be modelled as a mix between two end members: water from Inlet n°4 and peatland porewater observed in the piezometer wells. During flood events, the porewater contribution rose since stream water evolved towards high DOC concentrations (>10 mg L^{-1}) and lower pH (<6.5). This phenomenon was amplified during summer (May 1st to November 30th) with ranges two times greater than in winter (December 1st to April 30th).

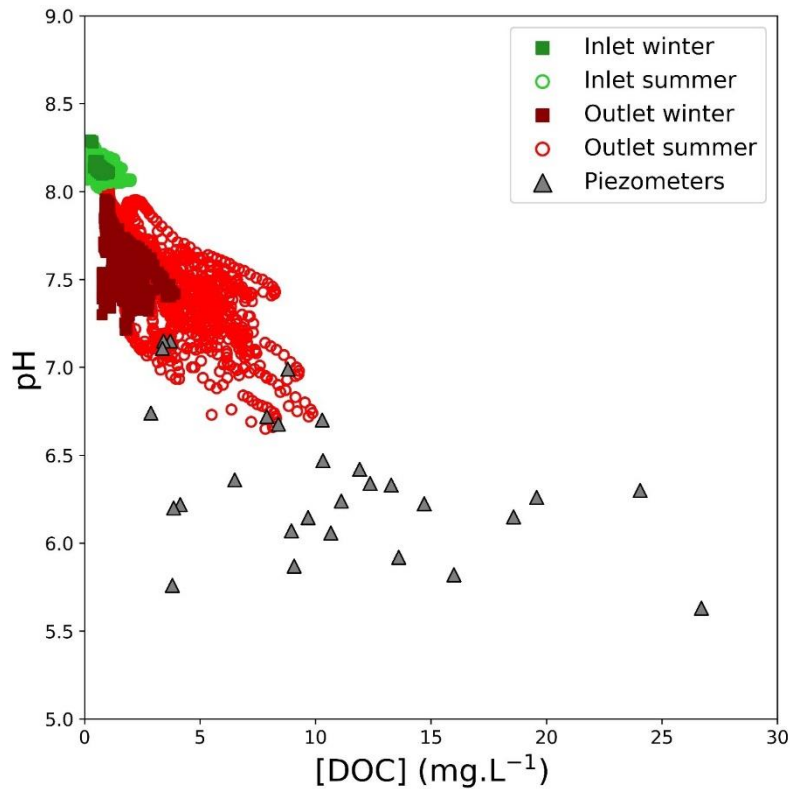


Figure 37 DOC concentration versus pH plot representing the 95 flood events observed at the outlet (red plots) and the 41 periods observed simultaneously at the inlet (green plots). Dark colors represent winter flood while light colors represent summer flood. Purple triangles represent DOC concentration measured in different piezometer wells situated within the Bernadouze peatland.

3.1.4.4 OUTLET STREAM ORGANIC CARBON EXPORTS

Total exports of organic carbon at the Bernadouze peatland outlet from January 2015 to December 2017 reached 5422 ± 83 kg with an annual average value of 1807 ± 31 kg yr⁻¹ (Figure 38). Over that period, the majority of the organic carbon exports occurred in the dissolved form which represented 83 ± 2 % of the total export (Figure 38-c). Looking at the high frequency signals, DOC exports at the outlet of Bernadouze watershed ranged from 0.8 ± 0.5 to 5352.1 ± 1239.9 g 30min⁻¹ with an average value of 91.6 ± 28.9 g.30min⁻¹ (Figure 38-a) while POC exports ranged from 0.2 ± 0.3 g 30min⁻¹ to 5403.4 ± 1137.2 g 30min⁻¹ with an average value of 19.1 ± 18.8 g 30min⁻¹ (Figure 38-b). The majority of the high stream carbon exports occurred during floods (blue lines on the high frequency signals) and this significant flood contribution took the form of sharp increases in the cumulative fluxes (Figure 38-c). Over the three years of study, flood periods represented 46 ± 3 % of the total export of carbon, with a contribution of 45 ± 1 % to the total DOC exports and 54 ± 2 % of the total POC exports. During baseflow, 85 ± 4 % of the stream organic carbon was principally exported in dissolved form at a constant rate of 55.8 ± 98.0 g.30min.

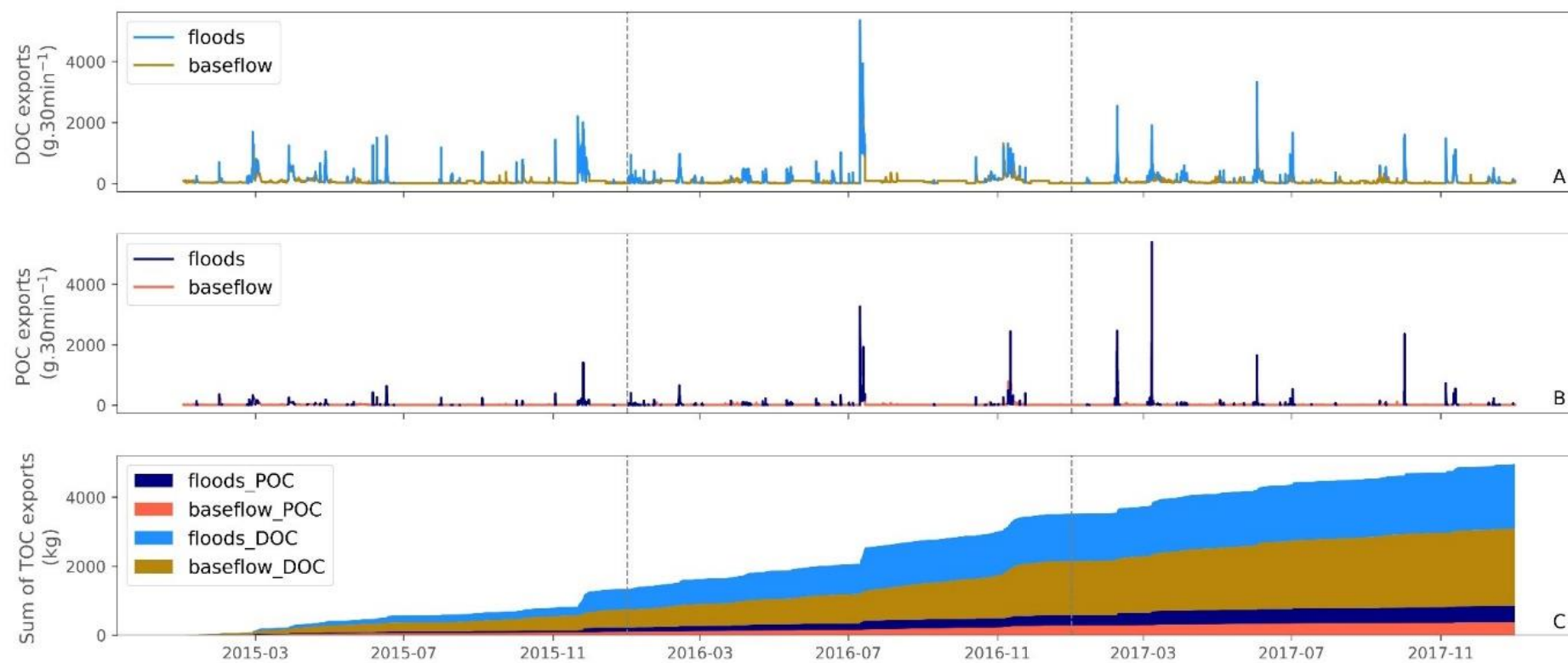


Figure 38. DOC exports (a) and POC exports (b) time series and cumulative TOC exports (c) calculated over three years in the outlet of Bernadouze peatland. Vertical grey lines represent a change of year. Dark colors represent floods.

3.1.4.5 PEATLAND CONTRIBUTION TO DOC EXPORTS FROM THE WATERSHED

In 2017 DOC fluxes at inlet n°4 represented 9% of the DOC exports at the outlet (Tableau 11). Based on a topographical watershed contribution (without water losses in karst), the DOC specific fluxes of inlet n°4 and the entire watershed for 2017 were respectively 0.3 ± 0.0 and 0.7 ± 0.0 $\text{g m}^{-2} \text{yr}^{-1}$. In these conditions, the peatland DOC specific flux reached 16.1 ± 0.4 $\text{g m}^{-2} \text{yr}^{-1}$ (Equation 13). Assuming that inlet n°2 is outside the hydrological contribution area (reduced watershed - Tableau 11), DOC specific flux at the outlet reached 1.6 ± 0.0 $\text{g m}^{-2} \text{yr}^{-1}$ and specific flux of the peatland becomes 21.2 ± 0.4 $\text{g m}^{-2} \text{yr}^{-1}$. According to the DOC specific flux difference between the outlet and inlet n°4, the Bernadouze peatland contributed between 64% and 84% of the outlet DOC specific flux. For 2015 and 2016, the peatland DOC specific flux was estimated to reach $[20.2 \pm 2.8, 26.9 \pm 1.5]$ $\text{g m}^{-2} \text{yr}^{-1}$ and $[28.4 \pm 2.8, 34.6 \pm 1.5]$ $\text{g m}^{-2} \text{yr}^{-1}$ respectively.

Tableau 11 Topographical description of the watershed of Bernadouze and 2015 to 2017 annual summary of hydroclimatic data, stream organic carbon exports and DOC specific fluxes at inlet n°4 and at the outlet of the Bernadouze peatland. The symbol (*) means that the figure has been modelled from the precipitation/discharge ratio observed in 2017 for discharge with 20% of uncertainty, and from the multiplication of the mean DOC concentration observed in 2017 and the modelled annual discharge for annual DOC exports at inlet n°4. No POC data were assessed at Inlet n°4 during the whole period. Flood periods % was monitored at the outlet of the peatland and represents the total period of flood over one year. Peatland specific fluxes depend on the contributing area considered: either the entire catchment or the reduced catchment excluding sub-catchment n°2.

		Unit / Year	2015	2016	2017
Watershed	Total area	m^2	1 646 760		
	Peatland area		46 678		
	Sub-catchment n°2 area		382 485		
	Sub-catchment n°4 area		916 371		
	Annual precipitation	mm	1854	1698	1603
	Mean annual temperature	°C	8.5	7.5	8.7
Inlet 4	Discharge	m^3	186 839 (*) \pm 37 368	171 084 (*) \pm 34 217	161 544 \pm 2 293
	DOC Total exports	g	130 787 (*) \pm 26 157	119 759 (*) \pm 23 952	98 926 \pm 1 667
Outlet	Discharge	m^3	872 929 \pm 12 561	1 147 492 \pm 16 507	680 309 \pm 9 751
	% flood time	%	8	11	8
	DOC total exports	g	1 491 064 \pm 23 458	1 828 705 \pm 28 290	1 165 299 \pm 17 858
	% DOC during flood		49 \pm 2	42 \pm 2	42 \pm 1
	POC Total exports		306 356 \pm 8 328	354 974 \pm 8 913	275 982 \pm 6 751
	% POC during flood		51 \pm 4	48 \pm 3	66 \pm 4
Peatland DOC specific flux	Entire catchment	$\text{g m}^{-2} \text{yr}^{-1}$	20.2 \pm 2.8	28.4 \pm 2.8	16.1 \pm 0.4
	Reduced catchment		26.9 \pm 1.5	34.6 \pm 1.5	21.2 \pm 0.4

3.1.5 DISCUSSION

3.1.5.1 INSIGHTS FROM HIGH FREQUENCY MONITORING

High frequency monitoring highlights the highly dynamic regime of stream organic concentrations in the watershed of Bernadouze. Sharp increases in concentrations are recorded within hours in accordance with the observations reported in other climatic or topographic contexts (Austnes et al., 2010; Pellerin et al., 2011; Rode et al., 2016; Saraceno et al., 2009; Tunaley

et al., 2018). The coupled monitoring of fDOM, turbidity and discharge shows that all the stream organic carbon concentration peaks are triggered by a simultaneous discharge elevation. However, stream organic carbon concentration peaks are not proportional to discharge (Figure 35) and other high frequency parameters such as temperature and water table levels must be included in models to understand their variability (Bernard-Jannin et al., 2018; Binet et al., 2013; Birkel et al., 2017; Tunaley et al., 2018).

During the three-year monitoring period, the Bernadouze peatland experienced many periods of intense hydrological events (Figure 34). Wind colliding with mountains causes dynamic lifting of moisture laden air to higher altitudes (creating orographic clouds). This process favors precipitation (Houze Jr., 2012; Le Roux et al., 2016) and the steepness of the terrain produces high kinetic energy runoff. Both of these parameters induce a high stream discharge potential and reactivity in the watershed (Jeong et al., 2012). Only karst features (upstream sub-catchment n°2) or low temperatures (snow precipitation) are likely to slow down or shift a precipitation event in the discharge signal. In such conditions, *in situ* high frequency monitoring is imperative to capture the short and erratic flood events which are crucial in the stream organic carbon exports (Figure 34 and Figure 35). At our study site, flood events represent only 9% of the timeline but account for $46\pm 3\%$ of the total stream organic carbon exports from the watershed. A similar contribution of short hydrological events has been reported in the case of rainfall storms in cool lowland peatlands where 45% (Koehler et al., 2009), 50% (Clark et al., 2007) and between 41 and 57 % (Hinton et al., 1997) of the DOC is exported during the 10% of the time corresponding to the highest discharge. This is also consistent with the report by Broder & Biester (2015) from a low elevation (~800 m.a.s.l.) montane peatland in the German Harz Mountains where around 40% of the DOC exports occurred during 10% of the time related to high flows. An equivalent ratio is observed in boreal climates where between 50 and 68% of the TOC are exported from peatlands during the one month snowmelt period (Laudon et al., 2004). Montane peatlands, such as the Bernadouze site (Figure 35), combine high discharge events from rainfall, when DOC concentrations increase with discharge (transport limited flood), and snowmelt when DOC concentrations are limited by the discharge level (source limited flood) (Pellerin et al., 2011).

On an annual basis, the benefit of high frequency monitoring for stream organic carbon export quantification can be questioned. The 2015 to 2017 annual DOC exports based on high frequency DOC and discharge (Equation 1 - Table 1) were compared to the annual DOC export estimations calculated using method n°5 from Walling and Webb (1985) and completed for uncertainties by Hope et al. (1997). This method is based on high frequency discharge data and DOC concentrations from the grab stream water samples (Figure 34- c). The latter estimations differ between $-8\pm 21\%$ and $+22\pm 23\%$ from the ones using high resolution DOC concentrations. These discrepancies contrast with observations by Koehler et al. (2009) at the Glencar Bog who reported similar DOC exports whatever the considered grab sampling frequency (daily, weekly, monthly). In Bernadouze, high frequency monitoring improved the annual DOC export assessments. The differences observed between the two models may originate from the extreme variability of the DOC concentration at the outlet of the fen, which is much stronger than the one reported from the Glencar bog. High frequency monitoring helped to detect extremely short (few hours) POC peaks at the beginning of flood events. Quantified over the three-year period, POC exports account for $17\pm 2\%$ of the TOC exports at the outlet of the Bernadouze peatland. This is a relatively high ratio since typical values range from 0.6% (Laudon et al., 2011) in boreal peatlands, to 5% (Dinsmore

et al., 2010) in a northern temperate peatland and from 2% to 8% (Cook et al., 2018; Moore et al., 2013) in tropical peatlands. Higher POC export ratios from peatland have already been reported in the literature by Pawson et al. (2012) who found a 40 % ratio from an eroded blanket peatland in the UK and by Ryder et al. (2014) who reported a similar ratio in a forested peatland using high frequency monitoring. Both the steepness (50 %) of the watershed and the high frequency monitoring can explain the high POC export ratio observed at the outlet of Bernadouze peatland. Firstly, erosion events may occur when hydrological flows are particularly intense. The kinetic energy of the water flowing from the top of the watershed may impact upper peat layers and extract material from rich organic soils in the watershed (Dykes and Warburton, 2007). Secondly, the high frequency monitoring helps to detect the sudden POC concentration event which could have been missed at a low sampling frequency in other export assessments (Figure 34-d, Figure 35). Unfortunately, no POC concentration data were available at inlet n°4 to attribute POC export to a specific landscape element (peatland or upstream sub-catchments).

Logging activities could also favor organic matter mobilization from the upstream sub-catchments and may explain this high POC export ratio. At the outlet of the peatland, few large pulses in POC export were observed during floods after the logging campaign in winter and spring 2017. Similarly, Ryder et al. (2014) reported few POC concentration spikes at the outlet of the peaty Burrishoole watershed after clear felling operations. However, no significant link could be established with clear-felling operation.

3.1.5.2 MOUNTAIN PEATLAND CONTRIBUTION TO WATERSHED DISSOLVED ORGANIC CARBON EXPORT

In mountains such as the Pyrenees, the proportion of peatland in watersheds is very small (3% in this study) (SOeS, 2013). This explains the low DOC concentration (3-year average of 1.5 mg L⁻¹) and watershed DOC specific fluxes ([0.7±0.0 ; 1.6±0.0] g m⁻² yr⁻¹ in 2017) observed at the outlet of Bernadouze peatland. These figures are about one order of magnitude lower than those observed in lowland peatlands (Fraser et al., 2001b; Hope et al., 1994; Laudon et al., 2004). However, lowland peatlands are generally more extended (> km²) and principally dominated by peat surfaces, with the proportion in the watershed reaching more than 70% (Ryder et al. 2014; Leach et al. 2016), 85% (Dinsmore et al., 2010) or even more (Koehler et al., 2009; Worrall et al., 2003). Direct comparisons between mountain peatlands and lowland sites (Billett et al., 2010; Nilsson et al., 2008; Roulet et al., 2007) may be biased and systemic approaches (in/out observations) such as those developed in this study and by Olefeldt and Roulet (2014) must be deployed to assess the real contribution of small peatland areas to their watersheds.

In Bernadouze, simultaneous inlet and outlet monitoring revealed that the peatland area is the main source of DOC in the watershed. During floods, the water exported at the outlet of the peatland is more acidic and DOC enriched than the one flowing at inlet n°4 (Figure 36 and Figure 37), coming closer to the peatland porewater composition (piezometer wells). Moreover, the high DOC concentration peaks at the outlet occurred several hours before the low DOC concentration peaks at inlet n°4, confirming that the peatland is the source of DOC in the watershed. Higher DOC concentrations at the outlet result from (1) the transfer of DOC enriched "pre-event" porewater previously stored within the peat column (Tetzlaff et al., 2014; Tunaley et al., 2016) and (2) the leaching of sub-surface non saturated peat by event water (Bernard-Jannin et al., 2018).

Previous studies highlighted the high contribution of peatland and peaty areas, such as riparian zones, to organic carbon export in headwater streams in different contexts (Laudon et al., 2011; Ledesma et al., 2017; Mzobe et al., 2018; Strohmeier et al., 2013; Tunaley et al., 2016). In a watershed, different landscape elements are characterized by heterogeneous DOC specific fluxes and therefore contribute more or less to the whole watershed DOC export, depending on their surface distribution (Ågren et al., 2014; Laudon et al., 2011; Olefeldt and Roulet, 2014). In the watershed of Bernadouze in 2017, DOC specific flux of sub-catchment n°4 was $0.3 \pm 0.0 \text{ g m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ while DOC specific flux of the peatland was $[16.1 \pm 0.4 ; 21.2 \pm 0.4] \text{ g m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ depending on the contribution of sub-catchment n°2. The contribution of sub-catchment n°2 was restricted to short and intense precipitation events when karstic loss capacity was saturated and runoff occurred. Therefore, the higher DOC specific flux value must be considered with caution since DOC export occurred strongly during intense flood events, potentially enlarging briefly the contributing catchment. With a DOC specific flux at least 54 times higher than the upstream catchments, the Bernadouze peatland contributed between 63% and 84% of the DOC outlet exports in 2017. Moreover, this ratio may be underestimated since DOC in-stream processes such as sorption to sediments or mineralization (Cole et al., 2007; Dawson et al., 2004; Tang et al., 2018) were not taken into account in this study leading to conservative outlet DOC export and peatland specific flux assessments.

Considering the estimations for 2015 and 2016, the peatland DOC specific flux ranges from 16.1 ± 0.4 to $34.6 \pm 1.5 \text{ g m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ at Bernadouze (Table 1) with a clear inter-annual variability. In the literature the inter-annual variability of peatland specific fluxes appears to be largely influenced by precipitation (Dinsmore et al., 2013; Leach et al., 2016; Roulet et al., 2007) and by the frequency of extreme hydrological events (Clark et al., 2007), which concurs with this study (Figure 33 and Tableau 11). Even if it is highly variable, the DOC specific flux observed at Bernadouze falls within the wide range $[1.1; 48.4] \text{ g.m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ of DOC specific fluxes reported by Fraser et al. (2001b) for wetlands and forested-wetland catchments and it is within the typical $[20, 30] \text{ g m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ range attributed to northern peatlands by Gorham, (1995). This flux is consistent with fluxes recently calculated for peat-dominant watersheds under both temperate and boreal climates. For example, DOC exports from Glencar bog in Ireland are estimated at $14 \pm 1.5 \text{ g m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ (Koehler et al., 2009), Burrishoole watershed DOC exports are $[9.5, 13.7] \text{ g m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ (Ryder et al., 2014) while other British peatland DOC specific fluxes range between 9.4 and 19.3 $\text{g m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ (Billett et al., 2010; Worrall et al., 2003). In boreal areas, Roulet et al. (2007) reported a 6-year average specific flux of $16.4 \pm 3.4 \text{ g m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ in Mer Bleue (Canada) while Leach et al., (2016) estimated a DOC specific flux averaged over twelve years of $12.2 \pm 3.4 \text{ g m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ in Degerö Stormyr (Sweden). Finally, they are also consistent with exports monitored by Broder & Biester (2015) from the montane Odersprung bog with a DOC specific flux reaching $15.5 \pm 6.7 \text{ g m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$. More studies need to be conducted in mountains to assess the influence of elevation on peatland DOC specific fluxes since the Bernadouze peatland (1343 m.a.s.l.) seems to export more than the lower (800 m.a.s.l.) Odersprung bog. Moreover, mountainous areas are expected to be strongly impacted by climate change in the coming years (Nogués-Bravo et al., 2007; Pachauri and IPCC, 2008) which will certainly affect their stream organic carbon specific fluxes. Increasing temperatures and precipitation changes will cause severe shifts in mountainous hydrological regimes (Beniston, 2006; Eckhardt and Ulbrich, 2003; Gobiet et al., 2014) by reducing snow and ice pack (Barry, 1990; Bosson et al., 2019; Zemp et al., 2006). They will also modify the catchment land cover by enhancing thermophilic plant communities and increasing vegetation in alpine

climatic belts (Gottfried et al., 2012; Rogora et al., 2018). Extreme rain events are expected to be more frequent in the Pyrenees (Gao et al., 2006) instigating more flood events. Enhancing the 9% flood event ratio measured in Bernadouze, these events may substantially increase the peatland DOC exports and potentially deplete the peatland carbon stocks held in mountains.

3.1.6 CONCLUSION

This study is a unique contribution to the understanding of the carbon cycle in montane peatlands and their associated watersheds. At the outlet of the Bernadouze peatland, 46% of the TOC annual exports occur during 9% of the time which represents the seasonal “hot spots” of high discharge (storm, snowmelt). In this context, high frequency *in situ* monitoring is imperative to accurately assess stream organic carbon exports since it reveals sudden brief peaks of DOC and POC concentration not related to the discharge levels, but crucial in the export calculations. In this mountainous watershed, DOC is the dominant form exported but POC constitutes 17% of the TOC annual exports at the outlet. The inlet and outlet monitoring shows that a montane peatland (3% of the watershed area) contributes at least 63 % of the DOC exports in the watershed. Even if low DOC concentrations are observed at the outlet (1.5 mg L⁻¹ average), the DOC specific flux of this montane peatland ranges from 16.1±0.4 to 34.6±1.5 g m⁻² yr⁻¹ which is consistent with the DOC specific fluxes measured in Northern lowland peatlands. It confirms that these small, fragmented but numerous mountainous peatlands must be considered when assessing the impacts that their stream organic carbon exports may have on headwater stream chemistry.

3.1.7 APPENDIX

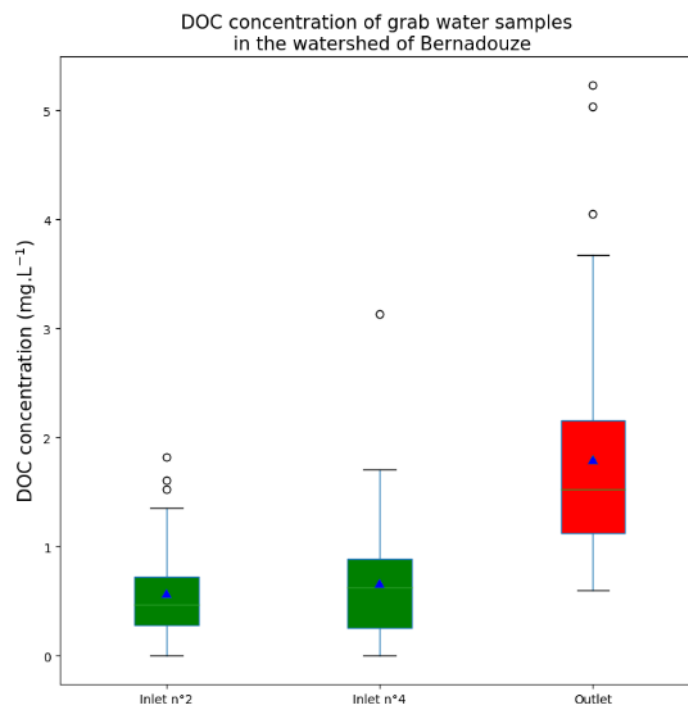


Figure 39 DOC concentration measured at different inlet sampling points in the watershed of Bernadouze and at the outlet of the peatland. Pairwise Wilcoxon Rank sum test was processed for inlet water sampled on the same day. Result of the test showed that inlet n°2 and inlet n°4 mean DOC concentration cannot be differentiated (p-value=0.54).

3.2 ANNUAL VARIABILITY OF THE DOC EXPORT FROM TWO PYRENEAN PEATLANDS

Tableau 12 Annual summary of hydroclimatic data and DOC specific fluxes at the outlet of the peatland of Bernadouze and Ech

	Unit	Bernadouze				Ech	
Year		2015	2016	2017	2018	2017-2018	2018-2019
Precipitation	mm	1816	1698	1523	2151	913	1114
Air average temperature	°C	8,5	7,4	8,7	7,9	13,2	11,3
Water yield	mm	1206	1636	934	1917	339	252
Flood	Time %	8	11	8	12	14	6
Water table depth median	m	-0,158	-0,148	-0,147	-0,121	-0,218	-0,238
DOC export	g m ² yr ⁻¹	21,1	30,2	16,7	35,9	22	18,8

DOC export from the peatlands of Bernadouze and Ech were highly variable along the studied years. At both site, water yield showed a clear positive relationship with DOC export (Figure 40–c). This was consistent with the literature reporting a discharge control on DOC export from boreal (Köhler et al., 2008; Leach et al., 2016), temperate (Clark et al., 2005; Koehler et al., 2011) or tropical (Gandois et al., 2013; Hoyt et al., 2019; Moore et al., 2013) peatlands. Hydrological regime play a key role as it was reported in chapter 3 since at both sites, stronger DOC export occurred for greater annual percentage of floods (Tableau 12).

In contrast with Bernadouze, precipitation in Ech showed a negative relationship with DOC exports meaning that other climatic parameters such as air average temperature, water table depth and/or evapotranspiration must be accounted to understand annual DOC exports variability in this bog.

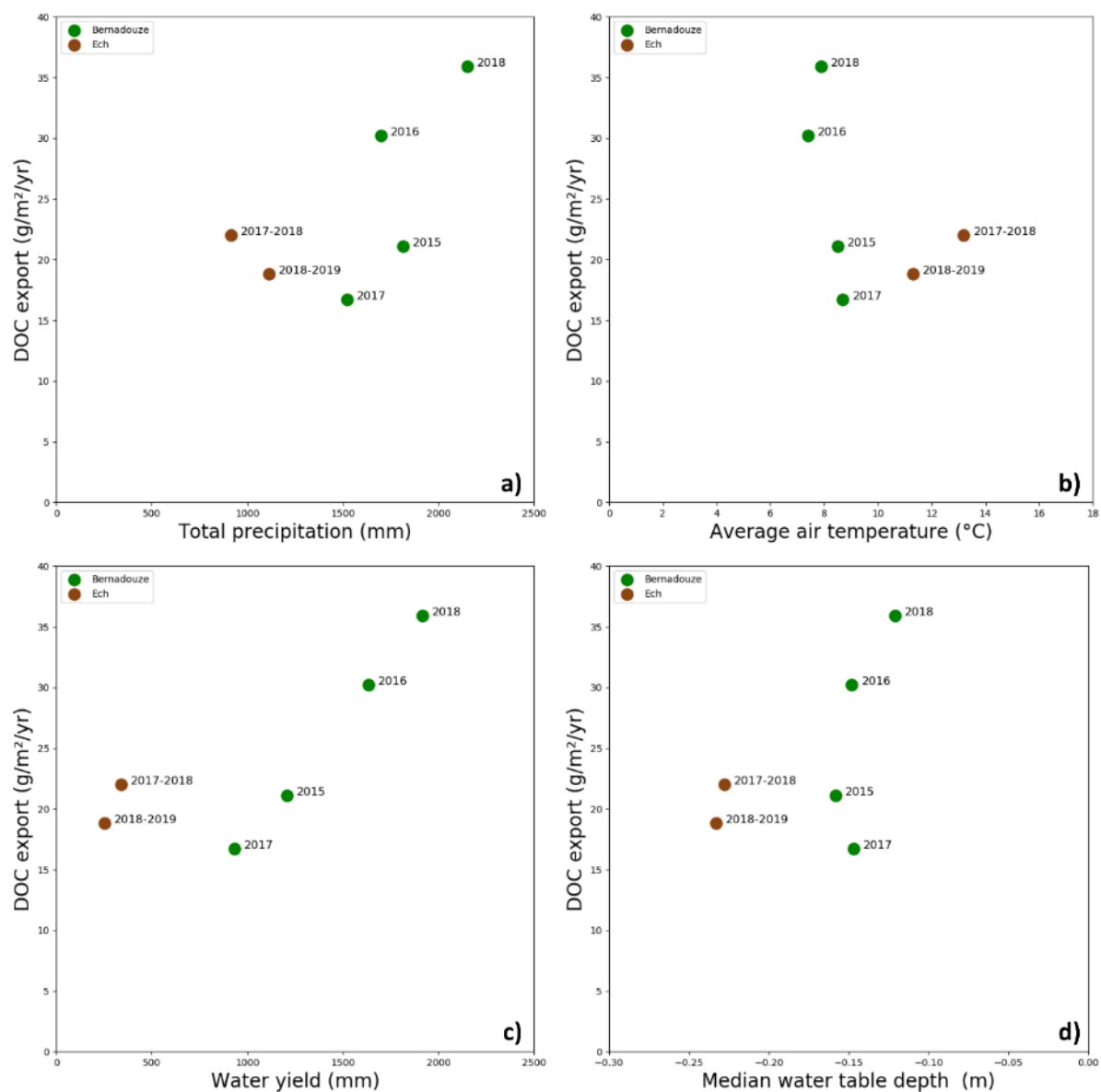


Figure 40 Variability of DOC export from Bernadouze and Ech peatlands

Chapitre 4
Identification des mécanismes de
contrôles évènementiels et saisonniers
de la concentration de carbone
organique dissous à l'exutoire des
tourbières de montagne

STRUCTURE

Ce chapitre présente l'étude de la variabilité des concentrations de COD aux exutoires des deux tourbières étudiées. Il fait l'objet d'un article scientifique soumis dans la revue *Biogeosciences* en Septembre 2019, sous le titre « Drivers of seasonal and event scale COD dynamics at the outlet of mountainous peatlands revealed by high frequency monitoring ».

RESUME

Déterminer les mécanismes qui contrôlent la variabilité de la concentration de COD à l'exutoire des tourbières est un sujet qui a été traité sur de nombreux sites à différentes latitudes (boréales, tempérées, tropicales) et à différentes échelles temporelles (interannuelles, saisonnières ou évènementielles). Le débit, la température et la position de la nappe phréatique sont tour à tour mentionnés comme des paramètres influençant la concentration de COD, cependant aucun ne fait une réelle unanimité. Dans le premier chapitre de cette thèse la forte influence du débit sur les exports de COD à l'exutoire d'une tourbière de montagne est mis en avant, toutefois les mesures à hautes fréquences révèlent également l'absence de relation entre la concentration de COD et le débit. Partant de ce constat, l'objectif de ce chapitre est de déterminer les principaux paramètres abiotiques qui régulent la concentration de COD à l'exutoire des tourbières de montagne. La variabilité du climat montagnard est considérée ici comme un atout puisqu'elle est gage de multiples combinaisons de paramètre abiotiques.

L'originalité de cette étude réside dans le suivi pluriannuel à haute fréquence (30 min) de la concentration de COD à l'exutoire de deux sites pyrénéens : la tourbière minérotrophe de Bernadouze et la tourbière ombrotrophe du col d'Ech. La méthode d'analyse consiste à séquencer les périodes courtes et intenses de pics de concentrations observés sur les séries temporelles de COD. Chaque pic est caractérisé par deux variables cibles : son niveau initial et son amplitude respectivement utilisés comme proxis de la variabilité saisonnière et évènementielle de la concentration de COD. En parallèle des mesures biogéochimiques, les deux sites d'études font l'objet de suivis météorologiques, hydrologiques et piézométriques à haute fréquence permettant la définition de 9 variables abiotiques explicatives déterminées pour chaque pic de COD séquencé. Les relations entre les variables cibles et explicatives sont alors définies sur les deux tourbières par application de la méthode des moindres carrés et la formation de modèles linéaires multiples significatifs par élimination.

Deux résultats principaux et communs aux deux sites sont extraits de ce travail statistique. Le premier souligne l'influence linéaire positive de la température sur l'évolution de la concentration de base de COD à l'échelle saisonnière. Le second met en avant les relations linéaires positives des remontées de nappe phréatique avec les amplitudes de concentration de COD observées durant les pics. On note toutefois que la qualité des modèles établis pour la tourbière minérotrophe de Bernadouze est supérieure à celle des modèles édités pour la tourbière ombrotrophe du col d'Ech.

Un autre apport méthodologique de cette étude réside dans l'analyse des relevés à haute fréquence de hauteur d'eau sur chaque site de mesure pour y déterminer une courbe principale de récession exponentielle et un temps de récession. Les temps de récession sont alors utilisés pour caractériser les propriétés hydrauliques des zones considérées. Ils s'avèrent être très hétérogènes entre les deux sites d'études mais aussi au sein d'une même tourbière. En associant

propriétés hydrauliques et concentrations de COD, on observe que les temps de récession sont liés à la variation de qualité des modèles saisonniers et évènementiels de concentration de COD préalablement établis. Ces temps de récession semblent également liés aux variations de concentrations observées dans l'eau interstitielle des tourbières.

Dans ce chapitre la discussion traite dans un premier temps de la pertinence des paramètres contrôlant les variations de concentration de COD d'après les modèles statistiques. La dynamique de la nappe phréatique apparait comme un élément novateur dans le suivi biogéochimique des tourbières, notamment à l'échelle évènementielle. Auparavant les relevés piézométriques ne renseignaient que sur des valeurs uniques et éparses dans le temps, illustrant au mieux les variations saisonnières du niveau de nappe phréatique. En utilisant la haute fréquence, il est possible dorénavant d'appréhender quantitativement les phases de remise en eau dans les tourbières, les volumes et horizons de tourbe concernés et par conséquent les stocks de COD transférables vers l'exutoire à l'échelle évènementielle (~30 heures). Concernant la variabilité saisonnière, cette étude confirme l'importance du contrôle direct exercé par la température sur la production de COD et par conséquent sur la variabilité des concentrations en COD à l'exutoire. Cette étude révèle également l'influence indirecte de la température sur les mécanismes de transfert de COD entre la tourbière et le ruisseau, en contrôlant notamment l'hydrologie durant les périodes froides.

Dans une seconde partie, les relations entre concentration de COD et temps de récession sont discutées. En faisant appel aux propriétés de porosité de la tourbe, des mécanismes hydrologiques potentiels sont déterminés afin d'expliquer les variations de qualité de modèles entre les deux tourbières, mais également les disparités intra-sites de concentration de COD dans les eaux interstitielles. Ainsi, d'après l'évaluation des temps de récession, les tourbières doivent être considérées comme une mosaïque d'unités hydrologiques contribuant différemment dans le temps, aux transferts biogéochimiques vers l'exutoire. Les temps de récession apparaissent alors comme un paramètre quantitatif permettant de dépasser la classification hydrologique usuelle et binaire des tourbières : ombrotrophe vs minérotrophe.

4.1 DRIVERS OF SEASONAL AND EVENT SCALE DOC DYNAMICS AT THE OUTLET OF MOUNTAINOUS PEATLANDS REVEALED BY HIGH FREQUENCY MONITORING

Thomas Rosset¹, Stéphane Binet², Jean-Marc Antoine³, Emilie Lerigoleur³, François Rigal⁴, Laure Gandois¹

¹EcoLab, Université de Toulouse, CNRS, Toulouse, 31326, France

²Université d'Orléans, CNRS/INSU, BRGM, ISTO Orléans, 45071, France

³GEODE, Université de Toulouse, CNRS, Toulouse, 31058, France

⁴IPREM, Université de Pau et des Pays de l'Adour, CNRS, Pau, 64000, France

KEY POINTS

- Stream DOC concentration seasonal baseline is driven by peat water temperature variation
- Stream DOC concentration peaks are driven by peat water table increases
- Stream DOC dynamics is driven by the relative contributions of different peat units characterized by their water recession times

ABSTRACT

Peatlands store about 20 % of the global soil organic carbon stock and are an important source of dissolved organic carbon (DOC) for inland waters. Recent improvements for *in situ* optical monitoring revealed that the DOC concentration in streams draining peatlands is highly variable, showing seasonal variation and short and intense DOC concentration peak periods. This study aimed to determine the variables driving stream DOC concentration variations at seasonal and event scales. Two mountainous peatlands (one fen and one bog) were monitored in the French Pyrenees to capture their outlet DOC concentration variability at a high frequency rate (30 min). Abiotic variables including precipitation, stream temperature and water level, water table depth and peat water temperature were also monitored at high frequency and used as potential predictors to explain DOC concentration variability. Results show that at both sites, DOC concentration time series can be decomposed into a seasonal baseline interrupted by many short and intense peaks of higher concentrations. The DOC concentration baseline is driven, at the seasonal scale, by peat water temperature. At the event scale, DOC concentration increases are mostly driven by water table increases within the peat at both sites. Univariate linear models between DOC concentration and peat water temperature or water table increases show greater efficiency at the fen site. Water recession times were derived from water level time series using master recession curve coefficients. They vary greatly between bog and fen but also within one peatland site. They partly explain the differences between DOC dynamics in the studied peatlands, including porewater DOC concentrations and the links between stream DOC concentration and water table rise. This highlights that peatland complexes are composed of a mosaic of heterogeneous peat units distinctively producing or transferring DOC to streams.

4.1.1 INTRODUCTION

Aquatic carbon transfer from terrestrial ecosystems to inland waters is receiving increasing attention as it plays a major role in the watershed carbon balance (Webb et al., 2018) and in the global carbon cycle (Cole et al., 2007; Drake et al., 2017). The origin of aquatic carbon has been tracked and wetlands have been shown to be the main organic carbon suppliers to rivers at both local (Hope et al., 1997; Laudon et al., 2004; Ledesma et al., 2017) and continental scales (Hope et al., 1994; Spencer et al., 2013). Peatlands are specific wetlands which have accumulated organic matter through slow vegetation decomposition processes (Joosten and Clarke, 2002; Limpens et al., 2008). Peatlands grow under different climates (Broder et al., 2012; Dargie et al., 2017; Gorham, 1991; Page et al., 2011) and store about 21% of the total global soil carbon stock (Leifeld and Menichetti, 2018). Stream outlets of peatlands have been monitored at different latitudes (Billett et al., 2006; Leach et al., 2016; Moore et al., 2013) in order to quantify and understand the aquatic carbon transfer between these organic carbon rich pools and their draining streams. Dissolved organic carbon (DOC) is a key component of these fluxes as it contributes to more than 80% of the aquatic carbon exported from peatlands (Dinsmore et al., 2010; Hope et al., 2001; Müller et al., 2015; Roulet et al., 2007). At the outlet of peatlands, DOC is not only considered for its role in the carbon balance but also because it may be an issue for water treatment quality (Ritson, 2015) and a conveyor of potentially harmful elements along inland waters (Broder and Biester, 2017; Rothwell et al., 2007; Tipping et al., 2003).

Variability in the DOC concentration signals at the outlet of peatlands has been observed at the inter-annual (Fenner and Freeman, 2011; Köhler et al., 2008), the seasonal (Leach et al., 2016; Tipping et al., 2010) and even the event scales (Austnes et al., 2010; Dyson et al., 2011). Different drivers have been identified depending on the latitude of the studied peatland sites and the time scale considered. DOC concentrations were found to be negatively correlated with discharge in boreal systems (Köhler et al., 2008), positively correlated with discharge in temperate areas (Clark et al., 2007) or non-correlated with discharge in mountainous areas (Rosset et al., 2019b). Temperature was also reported as an important driver of seasonal variations of DOC concentration in field (Billett et al., 2006) and mesocosm (Pastor et al., 2003) experiments since DOC production is boosted by a greater microbial activity during warmer periods. Higher temperatures were also shown to enhance evapotranspiration from peatland resulting in a rise in DOC concentration in peat porewater and stream waters during dry summer periods (Fraser et al., 2001a). Finally, other studies documented the importance of water table level fluctuations (Bernard-Jannin et al., 2018; Kalbitz et al., 2002; Strack et al., 2008) and acrotelm oxygenation (Freeman et al., 2001) in DOC production and mobilization to streams.

DOC concentration monitoring at the outlet of peatlands has generally consisted in a weekly or monthly stream water sampling routine (Clark et al., 2008; Juutinen et al., 2013). Higher frequency sampling has been restricted to specific high precipitation events (Austnes et al., 2010; Clark et al., 2007) or snowmelt (Laudon et al., 2004). Recently, new optical in situ sensors (Rode et al., 2016) were used to track DOC concentration at a high frequency rate (~30 minutes) at the outlet of peatlands (Koehler et al., 2009; Rosset et al., 2019b; Ryder et al., 2014; Tunaley et al., 2016), highlighting the strong variability of the DOC concentration signal over a year. While diel DOC concentration cycles have been analyzed under steady hydrological conditions (Tunaley et al.,

2018), no analysis has yet been performed to understand the high frequency variability of the DOC concentration at a multi-year scale.

Mountains host many small peatland areas that are often neglected in global peatland assessments but which drastically influence stream chemistry in headwater catchments (Rosset et al., 2019b). The harsh mountainous climatic conditions (from the montane to the alpine belt (Holdridge, 1967)) and the relief of those areas generate high gradients of different abiotic parameters (temperature, precipitation, hydrology). Furthermore, seasonal climatic conditions are contrasted, making it possible to differentiate seasonal from event scale stream DOC concentration variability. The present study aimed at disentangling the mechanisms driving DOC concentration observed at the outlet of two peatlands in the French Pyrenees mountains. A bog and a fen were monitored for stream DOC concentration using an optical high frequency in situ sensor placed at their outlet. The scientific objectives of this study were (1) to identify the main abiotic parameters driving stream DOC concentration variability at each site, (2) to identify the temporal scale of these drivers, and (3) to compare the DOC concentration patterns between a bog and a fen.

4.1.2 STUDY SITES

The peatland of Bernadouze (Figure 41-b) is situated in the Eastern part of the French Pyrenean mountains (42°48'9"N; 1°25'25"E). The peatland lies at 1343 m.a.s.l. It belongs to a 1.4 km² particularly steep (average slope=50%) watershed on limestone rocks dominated by the Mont Ceint (2088 m.a.s.l.). From a post-glacial lake, a fen developed for 10 000 years at Bernadouze site, reaching a peat accumulation depth of 2 m in average and more than 9.5 m at extreme locations (Jalut et al., 1982; Reille, 1990). As surficial runoff contributes to the water supply of the peatland, it is considered as a soligenous (minerotrophic) fen (Joosten and Clarke, 2002). The fen is subject to an oceanic climatic influence but weather conditions can locally be contrasted due to the specific mountainous topography. For the years 2015 to 2018, the mean annual temperature was 7.9±0.3 °C and the mean annual precipitation was 1797±265 mm. Sub-zero temperatures and snow events are regularly observed at Bernadouze site from mid-October to mid-May with a snow cover lasting around 85 days (Gascoin et al., 2015) from December to April and sometimes exceeding 2m in height. Beech forest is the dominant vegetation cover in the watershed, except for the highest grassland areas (> 1800 m) and the 4.7 ha of the peatland. Vegetation on the peatland is mainly composed of species characteristic of minerotrophic peatlands such as *Carex demissa* and *Equisetum fluviatile*. However, some ombrotrophic species such as *Sphagnum palustre* and *Sphagnum capillifolium* are observed on the southern part of the peatland, forming small hummocks and revealing a progressive disconnection with the stream and the water table supply. Logging activities were carried out during the autumn 2016 in the lowest forested area surrounding the peatland.

The peatland of Ech (Figure 41-c) culminates at 710 m.a.s.l. in the west-central part of the French Pyrenees (43°4'59"N; 0°5'39"W). Dominated to the North by mount Cossaout (1099 m.a.s.l.), the peatland depends on a 0.86 km² watershed principally composed of grasslands and grazing areas. The bog area is 5.3 ha and the peat deposit reaches 3.3 m in the center (Millet et al., 2012). Peat formation started about 8200 years ago from a post glacial lake dammed by a recessional moraine in the South (Rius et al., 2012). The peatland is classified as a bog since the surface vegetation depends only on water supplied by precipitation. The site experiences a mountainous oceanic

climate characterized by an average annual temperature of 11 ± 0.2 °C and an annual precipitation of 1242 ± 386 mm (data from 2015 to 2018). Sub-zero daily mean temperatures are rare (~10 days a year) and snow events are sparse in Ech. From the model of Gascoin et al. (2015), the average duration of snow cover does not exceed 10 days at this altitude in the Pyrenees. The vegetation observed is typical of ombrotrophic bogs with a large blanket of *Sphagnum Capillifolium* and *Sphagnum Compactum*. Small birches and hummocks of *Molinia caerulea* have started to develop within the peatland. Many burning events have been reported on the peatland since its formation (Rius et al., 2012). Nowadays, agro-pastoral practices still use fire to limit the vegetation height and *Molinia caerulea* extension. The last burning event at the Ech site occurred 8 weeks before the stream monitoring in April 2017 and concerned the North Eastern half of the peatland. A second burning event occurred in February 2019 in the Western area of the site. It was decided to stop data acquisition just before the fire to avoid potential shifts in DOC concentration induced by this anthropogenic disturbance (Brown et al., 2015).

4.1.3 MATERIAL AND METHODS

4.1.3.1 SITE INSTRUMENTATION

This article presents high frequency data monitored from the 1st September 2015 to 31st December 2018 at Bernadouze site and from 22nd May 2017 to 19th February 2019 at Ech site. Precipitation (liquid and solid) and air temperature were recorded every 30 minutes at Bernadouze (Gascoin and Fanise, 2018) and every 60 minutes at Ech by automatic weather stations located respectively 300 and 15 meters from the peatlands in open areas. At both sites, sensor failures prevented data acquisition and gap-filling models were used to complete the datasets. For precipitation data, a linear model ($r^2=0.99$, p -value < 0.01) based on cumulative precipitation recorded in Saint Girons (414 m.a.s.l, $42^\circ 58' 58''$ N, $1^\circ 8' 45''$ E) was built to generate total daily precipitation in Bernadouze. A similar model was built in Ech ($r^2=0.99$, p -value < 0.01) based on data recorded in Ossen (517m, $43^\circ 4' 0''$ N, $0^\circ 4' 0''$ W). Missing air temperature data were estimated at Bernadouze from a linear regression model ($r^2=0.99$, p -value < 0.01) based on data monitored at the same rate under the forest canopy 100 m away from the main weather station. In Ech, daily mean temperatures were estimated using a linear regression model ($r^2=0.88$, p -value < 0.01) with daily mean temperature recorded in Tarbes (360 m.a.s.l. $43^\circ 10' 55''$ N, $0^\circ 0' 2''$ W).

At the outlet of each peatland, a multiparameter probe (Ysi Exo2, USA) measured fluorescence of the organic matter ($fDOM$, $\lambda_{excitation}=365\pm 5$ nm / $\lambda_{emission}=480\pm 40$ nm), turbidity, water level and temperature every 30 minutes. Wiper sensors prevented the optical sensors from biofouling before each measurement and the probes were inspected and calibrated monthly. At both sites, a network of piezometer wells (8 in Bernadouze and 4 in Ech) were used to record hourly the water table depth and the water temperature with automatic probes (Orpheus Mini Water Level Logger, OTT HydroMet, Germany). Piezometer locations were defined to be representative of the different topographic and vegetation surfaces observed on each peatland (hummocks, lawns, river banks).

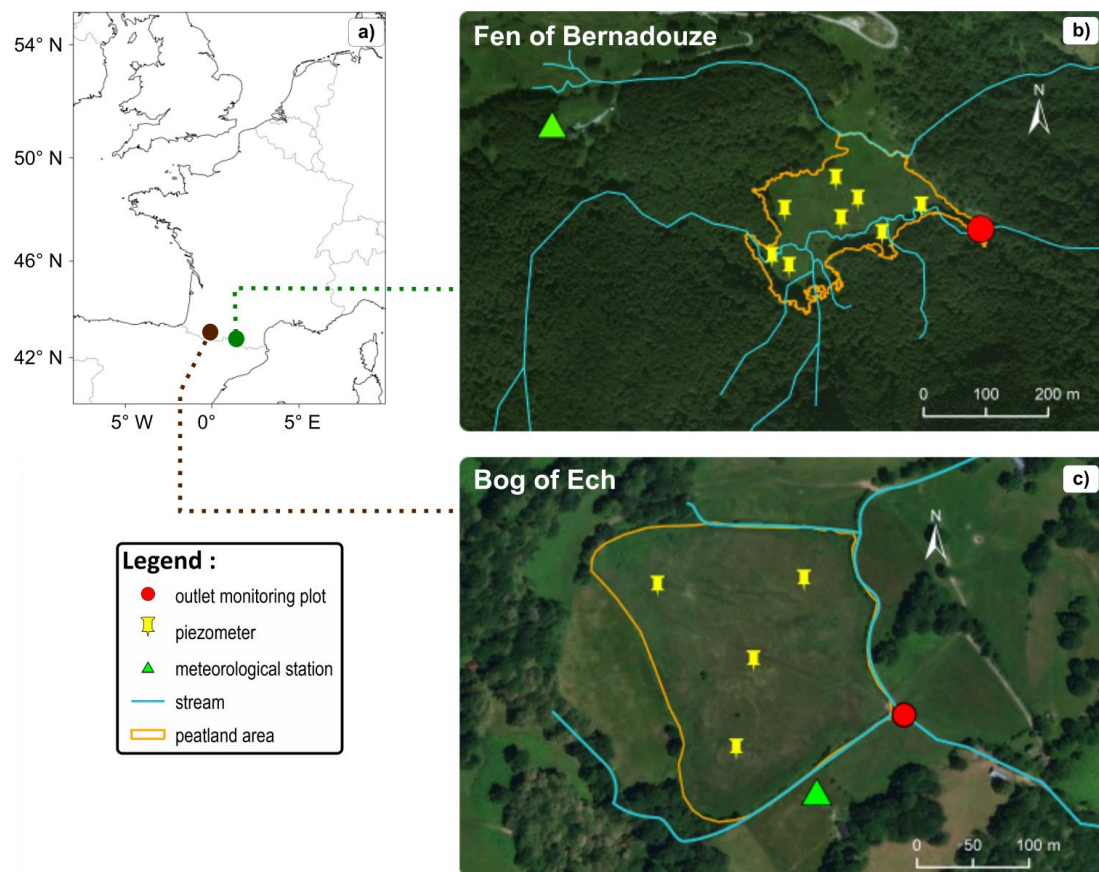


Figure 41 a) Location map of Ech Bog (brown plot) and Bernadouze fen (green plot) in South Western Europe. Satellite views of the peatlands of Bernadouze b) and Ech c) and location of the site instrumentation. Map source: Esri, DigitalGlobe, Geoeye, Earthstar Geographics, CNES/Airbus DS, USDA, USGS, AEX, Getmapping, Aerogrid, IGN, IGP, swisstopo, and the GIS User Community.

4.1.3.2 WATER SAMPLING AND DOC CALIBRATION

Grab water sampling was performed every two weeks at the outlet of Bernadouze peatland and every two months at the outlet of Ech. Piezometer wells ([1.5, 2.5] m depth (Figure 41)), were used to sample peat water on four occasions (2013, 2014, 2015, 2018) in Bernadouze and on two occasions (2017, 2019) in Ech during stream baseflow periods. Grab water was collected using a manual peristaltic pump and was directly filtered on site using 0.22 μm cellulose acetate filters (GSWP04700, Merck-Millipore, USA). To avoid contamination from cellulose, the first millimeters of filtered water were discarded. Water samples were brought back to the laboratory in a cool box and were stored at 6°C until analysis. High resolution water sampling was performed during 9 flood events at the outlet of Bernadouze and once at Ech using automatic water samplers (ISCO 3700, USA) to collect water during various hydrological conditions. Each flood sampling event consisted in collecting 24 samples of raw water (950 mL) at a frequency defined thanks to the observed timelag of discharge (1 hour for rainfall and 4 hours for snowmelt driven flood events). Flood water samples were collected within the 48 hours following the previous sampling and processed as grab water samples at the laboratory.

For all samples (grab and flood samples), non-purgeable organic carbon (NPOC, referred to hereafter as DOC) concentration was analyzed in filtered samples after acidification to pH 2 with a TOC-5000A analyzer (Shimadzu, Japan). The quantification limit was 1 mg. L⁻¹. Reference material included ION-915 and ION96.4 (Environment and Climate Change Canada, Canada).

The fluorescence of DOM (fDOM) data was explored for potential adjustments for temperature, inner filter effect and turbidity (Downing et al., 2012; de Oliveira et al., 2018; Watras et al., 2011). fDOM data were corrected for temperature as described by de Oliveira et al., (2018). The inner filter effect was adjusted at Ech for data showing absorbance values at 254 nm higher than 0.6 (de Oliveira et al., 2018). Lastly, fDOM data recorded during the turbidity events (>20 FNU) were ignored in the analysis as the fluorescence can be drastically attenuated by the presence of particles (Downing et al., 2012). High frequency DOC concentrations were calculated at each site using a site specific linear model ([DOC]=a*fDOM+b) linking corrected fDOM data to DOC concentration in flood and grab-water samples. The two models are respectively described by the following parameters: (a=0.192, b=-0.031, number of observations =174, r²=0.93, p-value<0.001) for Bernadouze and (a=0.294, b=-1.39, number of observations =27, r²=0.78, p-value<0.001) for Ech.

4.1.3.3 WATER LEVEL FLUCTUATION CHARACTERIZATION

In order to provide an overall characterization of the peatlands, a mean water table depth, as well as a mean water temperature was calculated at each site by averaging water table depths and water temperature data at a given time from the set of piezometer probes. Calculations were performed only when all sensors were running (94% of the time period in Bernadouze and 100% in Ech). Hereafter, the mean water temperature in the piezometers is assimilated to peat water temperature.

Master Recession Curve (MRC) analyses were performed on water table and stream level time series, using the MRCTools v3.1 software (Posavec et al., 2017.). The MRC represents the average recession of the water level observed when only discharge flow occurs (no recharge). An exponential master recession curve was used to adjust the observed average MRC and to define a specific recession coefficient (α , unit=day⁻¹) characteristic of each monitoring point.

Équation 21 :

$$\text{Master Recession Curve} \Leftrightarrow \text{Water level} = f(t) = K * e^{-\alpha t}$$

The exponential recession coefficient corresponds to the inverse of the average water recession time, called recession time, in the area of a piezometer or in a stream after a precipitation event. In the following, the recession time coefficient ($1/\alpha$) is used to characterize the hydraulic properties of peatlands and stream.

4.1.3.4 DOC PEAK SELECTION AND CHARACTERIZATION

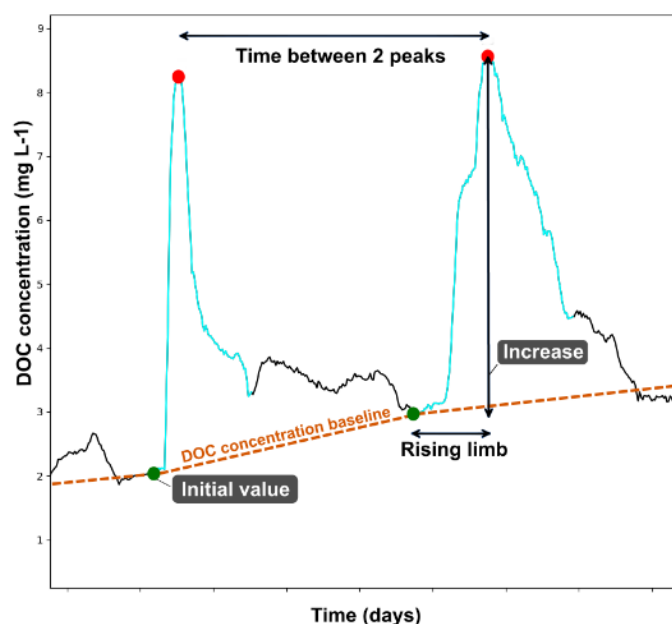


Figure 42 Characterization of DOC concentration peaks. Peak events are identified on the DOC concentration time line in blue. Each DOC concentration peak event is defined by an initial concentration (green points) and a maximum one (red points). DOC concentration increase is calculated by subtracting the initial from the maximum concentration. The time between 2 maximum DOC concentrations corresponds to the duration (seconds) separating two events and is used as an explanatory variable. The DOC concentration baseline (orange dotted line) corresponds to the time series defined by all the initial values of each DOC concentration peak.

Peak selections in the DOC concentration time line were performed running Python 3.6 (Python Software Foundation, 2019) scripts using the function `find_peak` available in the SciPy Signal library (Jones et al., 2001) and the arithmetic mean of the DOC concentration signal (`DOC_mean`) as an input parameter. Peak selection criteria were: to reach `DOC_mean` concentration and have a prominence higher than 0.25 times `DOC_mean`. Peaks occurring during an interval shorter than 12 hours apart were grouped under the highest DOC concentration peak. Each DOC concentration peak was defined by the time period delimited by the two nearest low points surrounding the peak event. Low points were located on the DOC concentration time lines by applying the `find_peak` function on the negatively transformed ($-1*$) DOC concentration signal previously processed with a Savitzky-Golay filter (window-length=23 and polyorder=2). Low points occurring during an interval shorter than 12 hours apart were grouped under the lowest DOC concentration point. Lastly, the DOC peak period could be manually adjusted to fit or correct a peculiar peak pattern. A DOC concentration peak period was characterized by different metrics (Figure 42): its initial value corresponding to the DOC concentration of the low point at the start of the peak period (`DOC_initial`), its maximum value corresponding to the DOC peak value (`DOC_max`), its range (`DOC_increase`) which was calculated by subtracting the initial value from the maximum value and finally by the rising time duration (`rising_limb`) which separates the initial low point time from the peaking time. In this study, initial values and increases of DOC were the targeted variables to be explained. Initial values of DOC were used to determine a DOC concentration baseline (Figure 42). The following classification was used to describe seasonal

variations: winter (December, January, February), spring (March, April, May), summer (June, July, August), and autumn (September, October, November).

4.1.3.5 EXPLANATORY VARIABLES SELECTION AND CHARACTERIZATION

In order to investigate DOC concentration variabilities (at two temporal scales: peak event and seasonal), nine explanatory variables were selected. These variables were extracted from DOC concentration, stream water level, mean water table, stream temperature, air temperature, peat water temperature and precipitation time lines measured at each site. DOC peak events were reported on each time line and variables were calculated for each event using metrics similar to those previously described in the DOC peak characterization section (Figure 42).

The variables were chosen because they have been reported in the literature to have an explanatory potential for stream DOC concentration variability (Tableau 13). Two categories of variables were distinguished depending on whether the process they described was related to the production of DOC within peatlands or to the transfer of DOC from peatlands to streams. After sensitivity tests and in accordance with the observations of Tunaley et al. (2018), a mean of seven days prior to the event was defined as the best operator to characterize air and stream water temperatures.

4.1.3.6 CORRELATION AND STATISTICAL MODELING

Relationships between targeted variables (DOC_increase and DOC_initial) and the explanatory variables were investigated using ordinary least squares (OLS) multiple regression analyses. Prior to the analyses, variables which did not satisfy a normal distribution were log or square root transformed to improve normality (Table 1). Multicollinearity was assessed among all the predictors using Pearson correlation with a threshold $|r| < 0.7$ following Dormann et al. (2013). When two variables were found to be collinear, we selected the one that displayed the highest absolute correlation with the targeted variables. Then at both sites, all variables were standardized to a mean of zero and a standard deviation of one to derive comparable estimates in the following analysis. We performed a backward stepwise selection procedure on the full model (i.e. the model including the variables retained after removing multicollinearity) to capture the best set of variables explaining each targeted variable. At each step of the procedure, the non-significant variables ($p\text{-value} > 0.05$) with the highest p -value were dropped from the model and the resulting reduced model was re-evaluated. This process was continued until there were no non-significant variables remaining in the final model. To account for the time dependency of the variables in the analyses, time was also included as an explanatory variable in the full model. This variable corresponds to the duration which separates each DOC peak event from the start of the time line. Residuals of the final models were surveyed in order to detect deviations from normality and homoscedasticity and to identify outliers. No specific deviations or outliers were detected. Model residuals were also checked for autocorrelation to verify the absence of any cyclical variation in the variables set. When more than one variable was retained in the final model, the relative contribution of each variable was assessed using hierarchical variance partitioning (Chevan and Sutherland, 1991). According to the previous predictor selections for the MLR models of DOC concentration increases (DOC_increase), OLS regression analyses were performed at each piezometer plot of a peatland site, replacing the mean water table increase variable by the specific water level increase values of each plot. Similar OLS regression analyses were performed at the outlet of streams by replacing the mean water table increase variable by the stream water

level increase when necessary. R^2 and relative importance (%) of the water level increase variable were reported for each OLS regression tested. All the analyses were undertaken in R (R Core team, 2019) using the package rms (Harell, 2019) and relaimpo (Groemping and Matthias, 2018).

Tableau 13 Targeted and explanatory variables description

	Designation	Variable description	Hypothesis	References	Statistical transformation
Targeted variables					
Seasonal scale	DOC initial	DOC concentration at the start of a DOC peak event	Define the stream DOC concentration baseline		Logarithmic
	DOC increase	Range between DOC concentration initial value and maximum observed during a DOC peak event			Logarithmic
Explanatory variables					
Production	Time between peaks	Duration between two DOC concentration peaks	Longer intervals between peaks promote DOC production and induce higher stream DOC concentration elevations during the next rewetting	(Fenner and Freeman, 2011; Ritson et al, 2017; Worrall et al., 2006)	Logarithmic
	Air temperature 7	Weekly mean of the water temperature prior to the DOC peak event	High temperatures enhance microbial and vegetation activity which increase DOC production within the peat and DOC concentration in the stream	(Billett et al., 2006; Clark et al., 2005, 2008, 2009; Koehler et al., 2009; Pastor et al, 2003)	
	Water temperature 7	Weekly mean of the water temperature prior to the DOC peak event			
	Peat water temperature	Water temperature observed at the beginning of the DOC peak event (from the mean water temperature of the piezometers)			
	Water table initial	Water table value at the beginning of the DOC peak event (from the mean water table level of the piezometers)			Initial water table value is an indicator of the non-saturated peat depth. A lower initial water table is related to a higher volume of oxygenated peat, where most of the DOC is produced.

Explanatory variables					
Designation	Variable description	Hypothesis	References	Statistical transformation	
Transfer	Stream level increase	Stream water level increase during the DOC concentration peak	DOC concentration increases with stream water elevations	(Austnes et al., 2010; Ryder et al., 2014)	Square-root
	Stream level maximum	Water level maximum during the DOC peak event			Logarithmic
	Precipitation 1	Total daily precipitation recorded during the rising period of the peak and the day prior to the DOC peak event	Precipitation triggers lateral transfer of DOC-rich water from peatland to surface water. Amount of precipitation is assumed to be representative of the surface runoff	(Raymond et al., 2016)	Square-root
	Water table increase	Water table increase during the DOC peak event (from the mean water table level of the piezometers)	Water table rise promotes DOC transfer to the stream through sub-surface flows. The greater the re-wetted peat volume (water table range), the stronger the stream DOC concentration	(Clark et al., 2009; Kalbitz et al., 2002; Strack et al., 2008)	Square-root

4.1.4 RESULTS

4.1.4.1 DESCRIPTION OF TEMPERATURE, PRECIPITATION, WATER TABLE AND DOC TIME SERIES

Climatic variables are contrasted between the two studied areas. In 2018, temperatures were higher in Ech than in Bernadouze with an annual mean air temperature, water temperature and peat water temperature respectively of 11.3, 10.7, 11.9 °C compared to 7.9, 7.1, 7.7 °C. This contrasted with total precipitation which reached 2151 mm in Bernadouze and 1140 mm in Ech. In these steep mountainous headwaters, short and intense flood events were triggered by strong precipitation events and/or the snowmelt. Over the whole timelines, the maximum and mean of the stream water level were respectively 1.36 and 0.35 in Ech and 0.81 and 0.10 m in Bernadouze. These short flood events were followed by recession sequences revealed by the slow decreases in the water table at both sites, especially in late summer and autumn (Figure 43-c). The average and minimum of the water table depth in the two piezometer networks were respectively -0.23 and -0.43 m at Ech, and -0.15 and -0.45 m in Bernadouze. At both sites, no clear relationship was observed between the stream and the water table time series. For a given precipitation amount, the water levels responded differently depending on the season. For instance, a strong flood observed in the stream can be contiguous with a low or high water table rise (i.e. July 2016 and February 2017 events in Bernadouze) (Figure 43 b -c).

DOC concentration was highly variable at both sites during the monitored periods as highlighted by the numerous short DOC peak events (~30 hour duration) in the two time series (Figure 43 and Tableau 14). At Bernadouze site, DOC concentration peaks showing higher values were more frequent from April to November while this was less obvious at Ech site where DOC concentration also peaked during winter. In 2018, the arithmetic means and flow weighted averages of DOC concentration were clearly higher at the outlet of Ech, reaching 7.1 ± 6.1 and 4.6 mg L⁻¹, than in Bernadouze where they were 2.0 ± 1.5 and 1.7 mg L⁻¹.

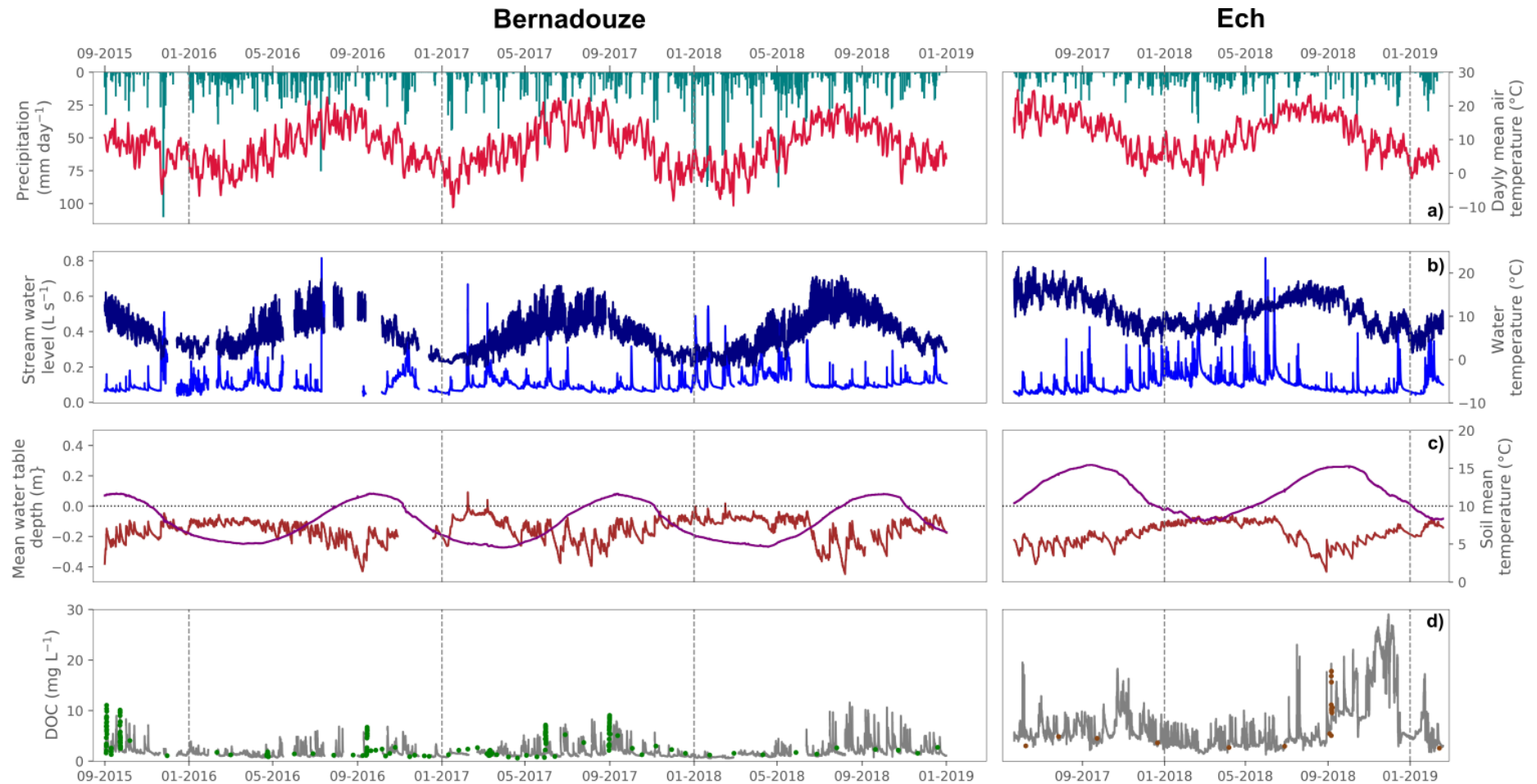


Figure 43 Precipitation and air temperature (a), stream temperature and water level (b) high frequency DOC concentration (c), mean water table depth variation and peat water temperature (d). Time series observed at the outlet of the Bernadouze fen (left panel) from 1st September 2015 to 31st December 2018, at the outlet of Ech bog (right panel) from 22nd May 2015 to 13th February 2019. The vertical grey lines represent a change of year. Green (for Bernadouze) and brown (for Ech) plots in time series (c) refer to DOC concentration measured in grab water samples and automated flood samples.

4.1.4.2 DOC CONCENTRATION PEAKS CHARACTERIZATION

Peak characterization (Table 2) revealed that the increases and maxima of DOC concentration peaks were on average two times higher in Ech than in Bernadouze. However, the ratio between the mean increase and the mean initial value of DOC concentration was higher in Bernadouze (2.3) compared to Ech (1.9). DOC concentration peaks occurred more often at Bernadouze compared to Ech (0.24 vs 0.16 peak per day in average) while their duration was slightly longer (32 ± 14 vs 28 ± 16 hours). Rising limbs of DOC concentration peaks lasted on average 10 ± 5 and 13 ± 14 hours at Bernadouze and Ech respectively and they were slightly longer than the stream water rising limb averages monitored at the outlet of the two peatlands. In contrast, rising limb duration of the water table in Ech was clearly longer (22 ± 12) compared to Bernadouze (13 ± 7 hours).

Tableau 14 Time series and DOC concentration peak metrics in Bernadouze over the 1st September 2015 to 31st December 2018 period and in Ech over the 22nd May 2015 to 13th February 2019 period. Mean notations correspond to arithmetic means which are given with standard deviations.

		Unit	Bernadouze	Ech
Time series	Days of study	Days	1218	638
	DOC data available	% time	86	99
	DOC (arithmetic mean)	mg L ⁻¹	1.8±1.2	6.7±4.9
	Discharge (arithmetic mean)	L s ⁻¹	34.1±74.2	8.4±12.0
	DOC concentration (flow weighted mean)	mg L ⁻¹	1.6	5.0
DOC concentration peaks	Number of peaks		252	101
	DOC maximum (maximum)	mg L ⁻¹	11.6	23.3
	DOC maximum (mean)		4.3±2.2	11.1±4.6
	DOC increase (maximum)		9.3	19.2
	DOC increase (mean)		2.4±1.9	5.2±3.3
	Water table increase (mean)	M	0.04±0.03	0.01±0.01
	DOC peak duration (mean)		32±14	28 ±16
	DOC peak rising duration (mean)	H	10±5	13±10
	Stream water level rising duration (mean)		10±7	12±11
	Water table rising duration (mean)		13±7	22±12
DOC concentration baseline	DOC initial (mean)		1,9±1.0	5,9±3.1
	Autumn	mg L ⁻¹	2,5±1.2	7,9±3.4
	Winter		1,7±0.7	5,3±3.5
	Spring		1,4±0.4	3,5±1.1
	Summer		1,7±0.9	5,6±1.2
	Time between peaks (Mean)		116±169	149±179
	Autumn	H	97±144	133±132
	Winter		196±221	140±219
	Spring		122±214	152±212
	Summer		105±111	180±172

General mean and seasonal means of initial DOC concentrations were 2.5 and 3.1 times higher at Ech compared to Bernadouze (Table 3). However, at both sites, DOC_{initial} showed a clear

seasonal variability. The lowest values were observed in spring and the highest in autumn while in summer and winter DOC concentration was close to the annual mean. DOC peak event frequencies also varied at the seasonal scale (Table 3). The highest frequencies were reported in autumn at both sites. The lowest peak frequencies were observed in winter at Bernadouze and in summer at Ech.

4.1.4.3 DOC CONCENTRATION VARIATIONS MODELS

Prior to multiple regression analyses, the air temperature over 7 days, the stream water level maximum and the initial level of the water table were excluded from the analysis because of their strong correlation with other variables (Pearson's correlation $|r| > 0.7$) (Figure 47).

Multiple linear regressions (MLR) followed by backward stepwise selections showed that respectively 55% and 44% of the seasonal variation of DOC (DOC_initial) was explained by the final models at Bernadouze and Ech (Tableau 15). Peat water temperature was reported as an important predictor at both sites (72% of the variance explained by the final model at Ech and 44% at Bernadouze). In Bernadouze, variance is similarly explained by the time between two peaks (44%). Along the two years of monitoring in Ech, the strong DOC concentration values observed during the dry autumn 2018 (Figure 43) created a positive general trend in the DOC concentration baseline. This peculiar trend drastically influenced the statistical analysis and consequently the variable "time" became a significant predictor at the seasonal scale.

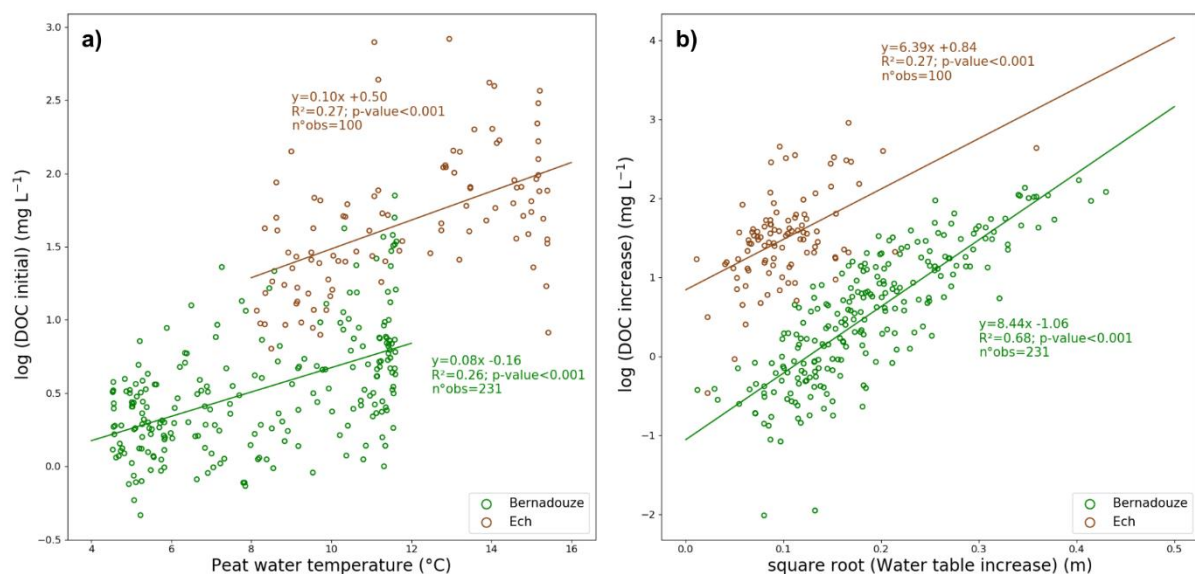


Figure 44 Relationships between (a) peat water temperature and natural logarithm of DOC concentration initial value and (b) square root of water table increase and natural logarithm of DOC concentration increase during peak events at Bernadouze (green) and Ech (brown). Regression coefficients (intercept and slope), p-values and R^2 are given in each panel.

Considering the high relative importance of the peat water temperature in the two final models, two simple linear models (Figure 44-a) were built based on this variable to illustrate the seasonal DOC concentration behavior in Bernadouze (slope=0.08, intercept=-0.16, $n=231$, $R^2=0.26$, $p\text{-value} < 0.001$) and in Ech (slope=0.10 intercept=0.50, $n=100$, $R^2=0.27$, $p\text{-value} < 0.001$).

For the DOC concentration increase final models, water table increase was the most important variable at Bernadouze (67% of the variance explained) and the single variable at Ech. In

Bernadouze, other variables such as water temperature, water level increase and the time between two peaks were significant enough to be integrated in the reduced DOC_increase model. The R^2 associated to the models varied strongly between the two sites, reaching 0.77 in Bernadouze and only 0.27 in Ech. Since water table increase was the main explanatory variable for the DOC concentration increase model, two simple linear models were built (Figure 44-b) with the following parameters in Bernadouze (slope=8.44, intercept=-1.06, n=231, $R^2=0.68$, p-value<0.001) and in Ech (slope=6.39, intercept=0.84, n=100, $R^2=0.27$, p-value<0.001).

Tableau 15 Reduced models explaining DOC concentration during peak events (DOC_initial and DOC_increase) at the outlet of Bernadouze and Ech peatlands. Reduced models were obtained after a backward stepwise selection procedure applied on the full model (See details in Methods). Adjusted R^2 of each model are given as the predictors and their associated coefficient, p-value and R^2 contribution.

Response variable	Site	Adjusted R^2 of the reduced models	Reduced models			
			Coefficients	Predictors	p-value	R^2 contribution
DOC initial	Bernadouze	0.55	0.62	Peat water temperature	<0.001	0.24
			-0.50	Time between peaks	<0.001	0.24
			0.16	Precipitation 1	0.002	0.02
			-0.25	Water temperature 7	<0.001	0.03
			-0.14	Stream level increase	0.009	0.02
	Ech	0.44	0.84	Peat water temperature	<0.001	0.32
			0.24	Time	0.004	0.05
			-0.33	Water temperature 7	0.004	0.04
0.16			Precipitation 1	0.017	0.03	
DOC increase	Bernadouze	0.77	0.74	Water table increase	<0.001	0.52
			0.26	Water temperature 7	<0.001	0.17
			0.09	Stream level increase	0.019	0.07
			-0.14	Time between peaks	<0.001	0.02
	Ech	0.27	0.52	Water table increase	<0.001	0.27

4.1.4.4 RELATIONSHIPS BETWEEN DOC DYNAMICS AND RECESSION TIME

In the fen of Bernadouze the recession times in the peat ranged from 15 to 77 days whereas in the bog of Ech they were longer, ranging from 53 to 143 days (Figure 45). Stream recession times were clearly shorter at both sites reaching 4 days in Bernadouze and 9 days in Ech. Results of the OLS regressions conducted at each water level monitoring plot using DOC increase final models, revealed that recession time influenced the model's efficiency (Figure 45-a). Piezometers characterized by shorter recession times showed greater determination coefficients R^2 (Figure 45-a). Water table increase was the most important predictor (pie charts Figure 45-a) for all piezometer plots, contributing at least 47% of the explained variance of the DOC increase models. In Bernadouze, the model based on stream level was weaker ($R^2=0.37$) than the models based on water table data while in Ech the model based on stream level was unable to explain at all the DOC increase variation ($R^2=0$). Recession times showed a positive relationship with DOC concentration measured in the piezometer and in the streams. Stronger concentrations were observed for longer recession times (Figure 45-b).

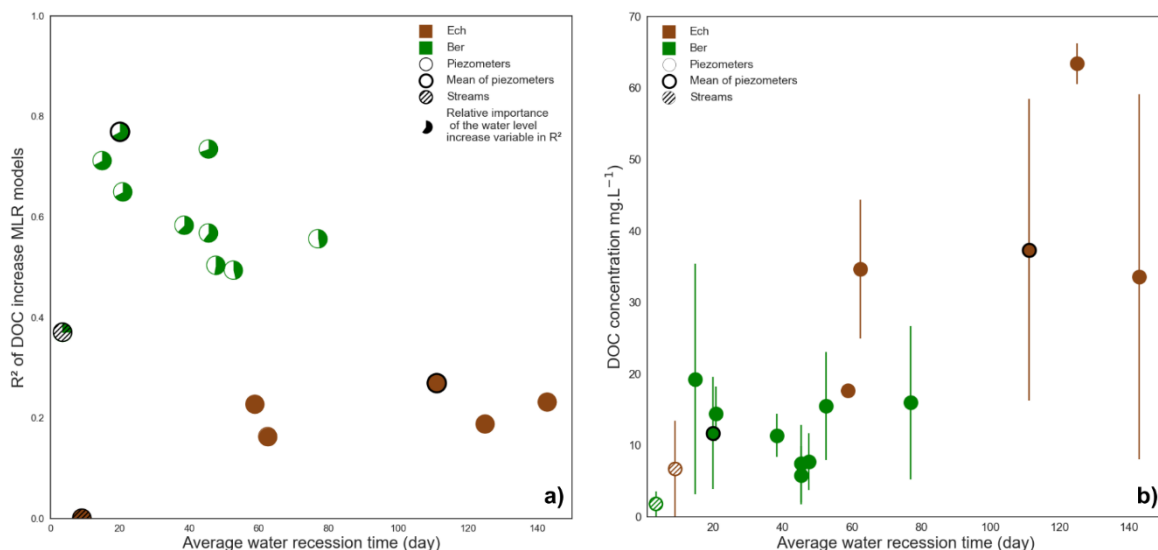


Figure 45 Relationship between average water recession time coefficients and a) the R^2 of the DOC_increase MLR models or b) the DOC concentration of each water level monitoring point at the peatland of Bernadouze (green) or Ech (brown). Piezometer plots correspond to solid circles and the mean of the piezometers at each site is surrounded in black, stream plots correspond to striped circles. Pie charts in a) represent the relative importance of the water level increase variable in the R^2 of each model. Markers in b) represent the mean measurements and vertical segments the standard deviations of DOC concentration at each location.

4.1.5 DISCUSSION

4.1.5.1 METHODOLOGICAL BREAKTHROUGH

To our knowledge, this is the first time that stream DOC concentration and abiotic drivers, including water table depth fluctuations, have been analyzed at peatland sites on a multi-year period at such a frequency (30 min). Previously, DOC concentration variability had already been investigated but this was done either at lower frequencies (Clark, 2005; Dawson et al., 2011) or during shorter periods (Austnes et al., 2010; Koehler et al., 2009; Tunaley et al., 2016; Worrall et al., 2002). The originality of this study was to sequence DOC concentration peaks, considered as biogeochemical “hot moments “ (McClain et al., 2003) within the peatland carbon cycle, to disentangle event and seasonal drivers of DOC concentration variability. Thanks to the high frequency monitoring, a large number of events (252 peaks in Bernadouze and 101 peaks in Ech) were captured at all seasons (Table 2), enhancing the representativeness of both seasonal and event scale statistical models.

4.1.5.2 PEAT WATER TEMPERATURE CONTROLS SEASONAL DOC CONCENTRATION BASELINE

Clear seasonal variations in the DOC concentration baseline were observed at both sites (Figure 43 and Tableau 14). These variations are mostly driven by peat water temperature (Tableau 15). Baseline DOC concentration increased in late spring, peaked in autumn, decreased during winter to reach the lowest levels in early spring. Similar seasonal DOC concentration patterns have been observed at other peatland sites in temperate regions (Austnes et al., 2010; Clark et al., 2005; Tunaley et al., 2016; Worrall et al., 2006; Zheng et al., 2018) or after the snowmelt event in boreal areas (Jager et al., 2009; Köhler et al., 2008; Laudon et al., 2004; Olefeldt and Roulet, 2012; Whitfield et al., 2010). The higher DOC concentration observed in summer could be explained by evapotranspiration processes which concentrate solutes in stream water. However, the evapotranspiration rates in these mountainous environments are low (<300 mm year⁻¹) compared to precipitation (>1200 mm year⁻¹) and should not drastically influence the seasonal DOC concentration baseline. In Bernadouze, DOC concentration remained extremely low when the fen was snow-covered and it did not drop drastically during the spring snowmelt as has been observed in boreal areas (Laudon et al., 2004; Leach et al., 2016). This pattern can be explained by (1) the low initial DOC concentration which prevents a clear dilution being observed during the snowmelt event, (2) the snowmelt regime in this Pyrenean catchment which may be less sudden than in boreal regions and occurs from the early snow deposit to the beginning of the growing season, continuously diluting the low winter DOC production within the peatland.

Temperature is often identified as a DOC concentration driver in peatlands at the seasonal scale (Billett et al., 2006; Clark et al., 2008; Dawson et al., 2011; Koehler et al., 2009). Warmer temperatures directly enhance DOC production by stimulating vegetation and microbial activity (Kalbitz et al., 2000; Pastor et al., 2003). Warmer temperatures are also indirectly linked to DOC production processes in temperate and northern peatlands since they often correspond to dry periods that lower water table levels. When the water table decreases, the “enzymatic latch” (Freeman et al., 2001) is initiated on a greater volume of oxygenated peat and enhances DOC production within the upper peat layers. In these two mountainous peatlands, peat water temperature was shown to be the main predictor of the seasonal stream DOC concentration

baseline (Table 3). Similar DOC concentration relationships with peat water temperature have already been described in an acidic fen in France (Leroy et al., 2017) and in blanket peatlands from the North Pennine uplands in the UK (Clark et al., 2005); however, in these cases DOC concentrations were measured in peat porewater. A complementary study in the North Pennines (Clark et al., 2008) showed that peat porewater DOC concentrations and stream DOC concentration were strongly correlated, meaning that, by extension, the relationship between peat temperature and stream DOC concentration could be verified for these sites.

In the present study, both stream and peat pore water DOC concentrations were higher in the bog than in the fen (Tableau 14 and Figure 45-b). This is consistent with mesocosm (Pastor et al., 2003) or field (Chanton et al., 2008; Chasar et al., 2000b; Moore, 1988) porewater observations. Differences in the seasonal DOC concentration baseline (DOC initial) models can be explained by the variation in the leachable DOC pool within peatlands. The influence of temperature on DOC production appears similar at both sites since the slopes of the univariate models were comparable (Figure 44-a). However, the lower altitude and the southern orientation of Ech peatland influenced overall temperatures positively compared to Bernadouze. Therefore, DOC production was able to occur at a high rate over longer periods at Ech. DOC production also depends on vegetation types (Armstrong et al., 2012; Leroy et al., 2017; Vestgarden et al., 2010). Sphagnum species, which are dominant on bogs, produce relatively less labile and reactive DOC than vascular plants, which are more abundant on fens (Chanton et al., 2008; D'Andrilli et al., 2010).

In Bernadouze, contrary to the initial hypothesis (Tableau 13), time between peaks was a negative significant predictor in both seasonal and event DOC concentration models (Tableau 15). This is considered as an indirect consequence of the seasonal temperature control on DOC concentration. Indeed, snow cover and the low temperatures associated to high water table positions prevent the occurrence of DOC peaks in winter, creating large time gaps between two events (Tableau 14) of low initial values. In contrast, DOC production is amplified in warmer periods resulting in more frequent stream DOC concentration peaks starting at higher initial values. In Ech, where average annual temperatures are higher, the initial hypothesis was verified since DOC concentrations were stronger in autumn after the long summer times between peaks (Tableau 14). However, the variable was not significant enough to be integrated in any final model.

4.1.5.3 WATER TABLE INCREASE CONTROLS DOC CONCENTRATION PEAKS AT THE EVENT SCALE

This study, coupling high frequency stream DOC concentration and water table depth monitoring at both peatland sites, revealed that water table increase is a strong predictor of stream DOC concentration increase at the event scale (Tableau 15 and Figure 44-b). Stream DOC concentration variability at the event scale has been investigated in terms of discharge but never in terms of water table variation. Several studies have reported stream DOC concentration increases at the outlet of peatlands during flood events (Austnes et al., 2010; Ryder et al., 2014; Tranvik and Jansson, 2002; Yang et al., 2015), whereas others showed dilution during high flow events (Clark et al., 2007; Grayson and Holden, 2012; Laudon et al., 2004; Worrall et al., 2002). In Bernadouze, stream water level only poorly contributed to explaining the variability of DOC increases during flood events (Tableau 15 and Figure 45-a) and in Ech, it did not contribute at all. This is in line

with the studies reporting a non-linear flow-DOC concentration relationship at the outlet of peatlands (Roulet et al., 2007; Tunaley et al., 2016).

Water table is usually considered as a DOC production driver as it controls the oxygenated acrotelm volume (Billett et al., 2006; Freeman et al., 2001; Ritson et al., 2017). Therefore, different studies attempted to quantify the effect of water table position on DOC production rate in peatlands. On the one hand, Pastor et al. (2003) observed no DOC concentration variation in the stream water after a water table decrease in a fen and a bog mesocosm. On the other hand, increasing DOC concentrations were observed during the re-wetting phase of the acrotelm at fen sites in Germany (Kalbitz et al., 2002), in Canada (Strack et al., 2008) and in the USA (Hribljan et al., 2014). Finally, Clark et al. (2009) reported similar observations after re-wetting peat cores in controlled laboratory conditions. Our results are in line with these studies, since they highlight the role of rising water table for DOC transfer from peatlands to streams.

Nevertheless, this study contrasts with former studies which considered single time water table position or seasonal variations at peatland sites. At the seasonal scale, water table level is only an indicator of the potential occurrence of a DOC peak event. For instance, DOC peak events are prevented or minimized during winter and early spring since the water table is high (Figure 43-b), whereas DOC concentration increases are strongest during the low water table periods in summer and autumn. Using high frequency monitoring, it was possible to quantify the rise of water in the upper peat layers and the volume of peat rewetted during an event. The models developed in this study show that stream DOC concentration is proportional to the volume of rewetted peat (Figure 44-b). This means that the water table increase within the peatland is the limiting factor of DOC concentration increase in the streams. This is in line with practices for degraded peatland restoration, where a general rise of the water table is recommended to limit water table increases and induced DOC concentration peaks at their outlets (Höll et al., 2009; Strack and Zuback, 2013).

4.1.5.4 CONTRASTED DOC DYNAMICS RELATED TO RECESSION TIMES

Spatial analysis of water table variation within the peatland revealed that the studied sites are composed by several peat units, characterized by contrasted recession times. In these mountainous peatlands, recession times are related to DOC dynamics, driving model efficiency between DOC concentration increase and water table rise and explaining DOC concentration in peat pore water.

In average the bog of Ech presented a longer recession time (111 days) than the fen of Bernadouze (20 days). However, the range of recession times is wide in a peatland complex presenting simultaneously bog and fen characteristics. For instance, a specific unit in the fen of Bernadouze was characterized by a long recession time of 77 days. This unit showed surface bog vegetation and topographic patterns but was surrounded by typical fen units characterized by clear lower recession times (Figure 45). Thus a peatland complex must be considered as a patchwork of different units and not as a uniform peat entity.

At the event scale, the univariate model between DOC concentration and water table increase showed a non-negligible intercept at Ech contrasting with the model of Bernadouze (Figure 44-b). Therefore, in Ech, DOC concentration increases could occur without being associated with water table increases. In this case, DOC is transferred from the upper peat layers via fast runoff flows without any water table level fluctuation. Such a phenomenon is consistent with the

hydraulic properties associated to the bog and estimated via the recession times (Figure 45). Indeed, the long recession times of bog units suggest slow percolation rates. During precipitation events, the infiltration capacities of the surface peat layers of bog units are rapidly saturated, enhancing surface runoffs and preventing or delaying water table increases (Tableau 14). In contrast, DOC stored in the upper peat layers of fen units is transferred to the stream by fast percolating water, which raises the water table levels and supplies the sub-surface flows in these zones (Figure 46). This explains why the DOC increase final model based on water table increase is particularly efficient for fen units characterized by short recession times (Figure 45-a). Recession times also explain the differences in peat porewater DOC concentration observed between bog and fen sites. In the fen, recession times are short, meaning that the upper peat layers are rapidly washed by precipitations, inducing sudden DOC pool depletions of the peat porewater (Figure 43-c). At the bog site, DOC stored in the upper peat layers is slowly released to the stream after precipitation events and contributes to maintaining a high stream baseline (Figure 43-c) and peat pore water DOC concentrations (Figure 45-a).

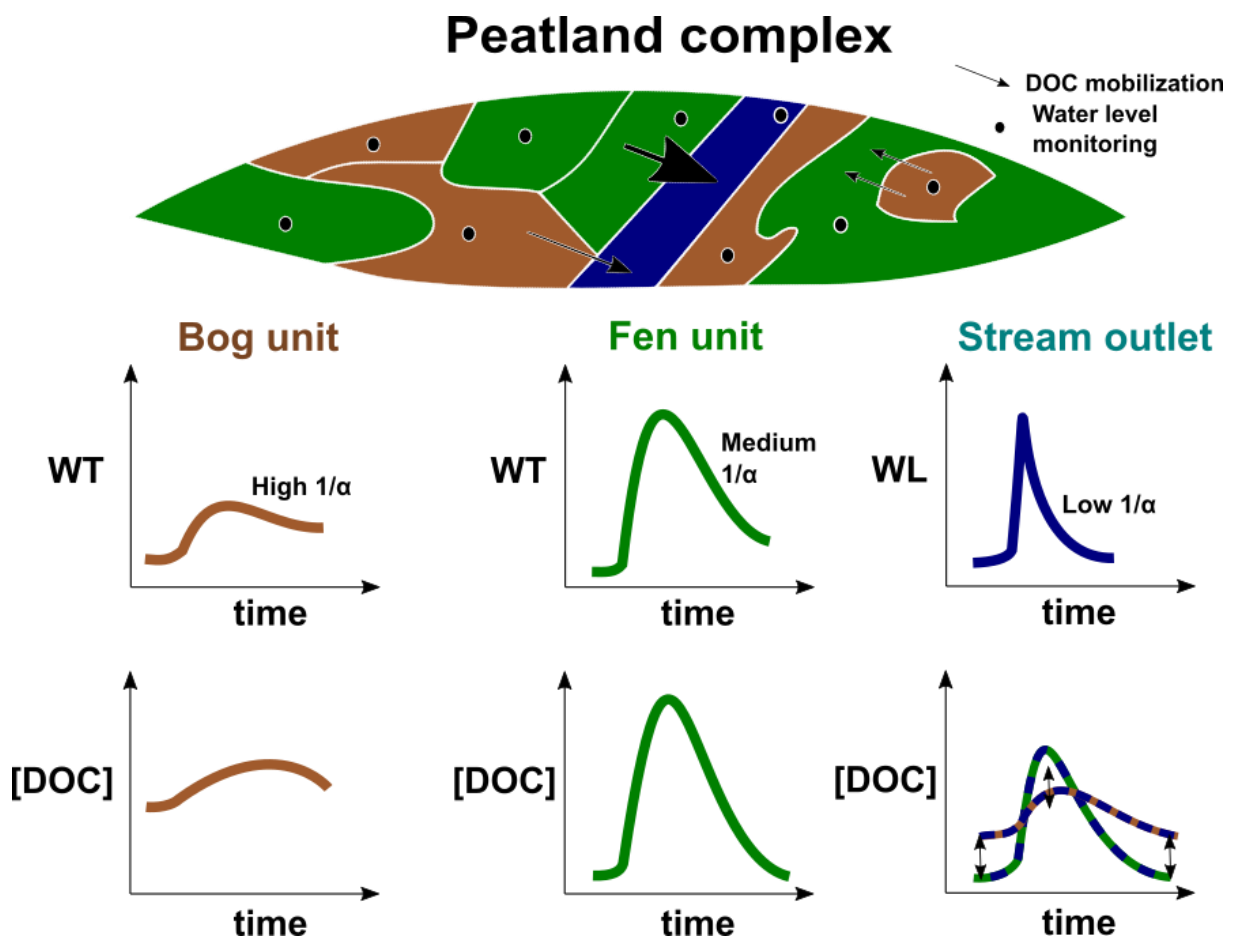


Figure 46 Schematic overview of a peatland complex. Size of the arrows corresponds to DOC quantity mobilized from distinct peatland units. The DOC concentration observed in the stream depends on the contribution of the different peat units within the peatland complex.

Thus, stream DOC concentration modelling at the outlet of peatlands must account for different proportions of fen-like or bog-like units in peatland complexes to fit the real seasonal and event DOC concentration variability. Each unit supplies DOC to the stream at a different rate depending on its volume, distance from the stream and recession time (Figure 46). This end member mix concurs with the model of Binet et al. (2013) describing event and seasonal water table variability

in peatlands using a double porosity parametrization. In that sense, recession time appears as a new physical parameter able to characterize peatland units otherwise than by the binary typology: bog or fen. This would surely improve the efficiency of hydrological and biogeochemical models. In the case of peatland complexes characterized by long recession times, further investigations of peatland runoffs and sub-surface flows are needed, analyzing denser and stream directed piezometer transects in order to build stronger DOC concentration models.

4.1.6 CONCLUSION

This study reports an analysis of the stream DOC concentration variability at the outlet of two mountainous peatlands. Multi-year in situ high frequency (30 minutes) monitoring revealed that at both sites, DOC concentration time series can be decomposed in a seasonal baseline interrupted by many short, intense peaks of higher concentrations. At the seasonal scale, DOC concentration baseline variations are mainly explained by peat water temperature which controls integrative DOC production processes within the peatland. During the “hot moments” of peak events, DOC concentrations are well explained at both sites by water table increases within the peatlands.

Recession time is a relevant parameter to explain peat porewater DOC concentration and the different model performances observed between bog and fen sites. Recession time assessments in different locations on the two studied sites showed that peatlands are composed of different units presenting contrasted water recession properties. Thus, peatlands should not be considered as uniform landscapes. Distinct peatland units within the same peatland complex contribute differently to the DOC transfer processes to inland waters. Recession time assessment in piezometers appears to be a simple and promising tool to investigate hydrological processes occurring in peatlands over time and space. Indeed, water table time series are often under-used and only account for a seasonal mean or minimum depth. Assessing recession times on peatlands is a first step to taking peatland water table dynamics into consideration and to explaining potentially related biogeochemical processes.

4.1.7 APPENDIX

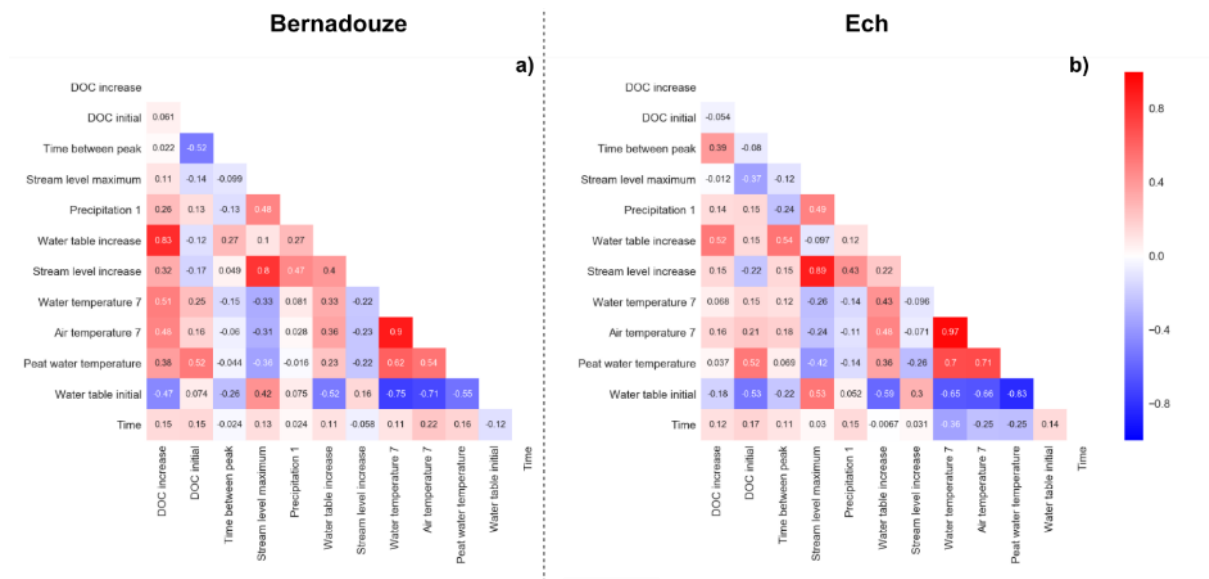


Figure 47 Pearson correlation matrices between the DOC concentration targeted variables and common explanatory variables at Bernadouze a) and Ech b). In view of their strong correlation with other variables (Pearson's correlation $|r| > 0.7$), the air temperature over 7 days (air_temp_bf7d), the stream water level maximum (log_water_level_max) and the initial water table level (piezo_level_initial) were excluded from the analysis. The air temperature over 7 days was preferentially excluded compared to water temperature over 7 days because of data reliability (air temperature was gap-filled at Ech).

Chapitre 5
Influence des activités anthropiques
locales sur les exports de carbone
organique à l'exutoire des tourbières de
montagne.
Conceptualisation et cas d'études.

STRUCTURE

Ce chapitre est scindé en deux parties :

- La première définit le cadre conceptuel des exportations de DOC à l'exutoire d'une tourbière de montagne
- La seconde partie rend compte des évolutions de qualité et de quantité de la matière organique exportée à l'exutoire des tourbières suite aux perturbations anthropiques locales observées dans les bassins versants de Bernadouze et Ech.

RESUME

Dans un premier temps et en s'appuyant sur la littérature scientifique spécialisée, les principaux mécanismes contrôlant la production et le transfert de DOC à l'exutoire des tourbières sont confrontés aux spécificités des tourbières et bassins versants de montagnes. Ce travail conceptuel est poursuivi afin de déterminer les principaux paramètres potentiellement impactés par les activités anthropiques susmentionnées et ainsi déterminer l'évolution des exportations de DOC à l'exutoire des sites considérés. Chacune des étapes précédentes est représentée graphiquement et participe à la génération de schémas conceptuels.

Au cours de cette thèse, les deux sites instrumentés ont fait l'objet d'interventions anthropiques couramment menées à travers les bassins versants pyrénéens et dans les montagnes en général. Plus précisément, une coupe forestière irrégulière a été menée dans la forêt entourant la tourbière de Bernadouze et un brulis de surface a été opéré sur une partie de la tourbière du col d'Ech. L'objectif de cette deuxième partie de chapitre est de comprendre et d'analyser les impacts potentiels provoqués par ces activités anthropiques locales. Ce suivi prend également en compte les paramètres de contrôles préalablement ciblés dans la partie conceptuelle. De manière générale, l'influence des activités – coupe forestière ou brulis- sur les exports de matière organique n'est pas révélée de manière significative selon les méthodes de comparaison pré et post perturbations employées. Une des grandes difficultés d'analyse réside dans le fait de séparer l'influence climatique des influences anthropiques directes que cela soit sur les données d'exports de matière organique ou sur des facteurs de contrôle associés. De surcroit, la discontinuité des données acquises en milieu montagnard ainsi que la fréquence (brulis) et la faible intensité des impacts anthropiques observés rendent difficiles de réels suivi d'évolution post-perturbations dans ce cadre méthodologique.

5.1 INFLUENCE OF ANTHROPOGENIC ACTIVITIES ON DISSOLVED ORGANIC CARBON EXPORTS FROM PEATLANDS IN MOUNTAINOUS WATERSHEDS: CONCEPTUAL FRAMEWORK

5.1.1 INTRODUCTION

Peatlands, which store about 22% of the global soil organic carbon stock (Leifeld and Menichetti, 2018), are officially recognized to contribute significantly to global change mitigation through the sequestration of carbon (UNEP Assembly, 2019). Peatlands cover 3% of the global terrestrial surface (Page et al., 2011; Taillardat et al., 2018; Yu et al., 2010), 12% of which are considered as degraded sites (Bonn et al., 2016). Peatland degradation is largely caused by direct (extraction, deforestation, drainage, grazing, burning, urbanization) or indirect (atmospheric deposition of nutrients and contaminants or climate change) human activities, potentially modifying carbon sequestration. Depending on their degree of degradation, these sites may face irreversible carbon depletion which could contribute drastically (5%) to global anthropogenic carbon dioxide emissions (Holden, 2005; Joosten, 2009).

At natural (non-degraded) peatland sites, carbon sequestration relies on a positive balance between photosynthesis and export fluxes such as CO₂ respiration, methane emission and lateral aquatic carbon exports. For a decade, scientific interest in dissolved organic carbon (DOC) exports from peatlands has grown as they are decisive when establishing the carbon balance of peatlands (Roulet et al., 2007; Webb et al., 2018) and represent the largest organic carbon inputs in continental freshwaters (Gergel et al., 1999; Hope et al., 1994; Laudon et al., 2004; Spencer et al., 2013). On reaching surface waters, exported DOC may be degraded and then constitute a significant source of carbon dioxide to the atmosphere (Tang et al., 2019). DOC exports from peatlands are also investigated because they may convey potential harmful elements (Broder and Biester, 2017; Tipping et al., 2003), influence food web chains downstream (Carpenter and Pace, 1997) and affect drinking water treatment processes (Ritson et al., 2014b). In watersheds where anthropogenic activities have impacted peatlands - burning land (Clay et al., 2012; Clutterbuck and Yallop, 2010), clearing forest (Dyson et al., 2011; Schelker et al., 2013; Zheng et al., 2018), draining peat (Holden et al., 2004; Moore et al., 2013; Strack et al., 2008) - several studies have reported changes in the quality and quantity of DOC exported from peatlands in relation to human disturbances.

Peatlands can be found in mountains all over the world (Chen et al., 2014; Cooper et al., 2010; Hribljan et al., 2016; Sjögren et al., 2007) and mountainous peatlands are not free from anthropogenic pressures (Chimner et al., 2010; Comont et al., 2006; Schumann et al., 2008; Urbanová et al., 2013). Given that human activities such as burning or forest-clearing have been recorded in mountains for millennia (Mitchell et al., 2001; Rius et al., 2012), the continued existence of peatlands underlines the sustainability of such practices for peatland conservation but calls their sustainability/degradation threshold into question. Besides, the economic transition of the twentieth century brought new disturbances in mountainous valleys which may impact the peatland carbon balance such as road salting (Nedjaj et al., 2003) or snow farming

pound constructions (Evette et al., 2011). Moreover, high altitude areas face rapid climate and hydrological changes (Beniston, 2006; Nogués-Bravo et al., 2007; Rogora et al., 2018) which may turn mountainous peatlands from carbon sinks to carbon sources (Millar et al., 2017).

In the preceding chapters of this thesis (Chapter 3 :Rosset et al., 2019b, Chapter 4: Rosset et al., 2019a), DOC exports from two Pyrenean peatlands were discussed without taking the potential influence of local anthropogenic activities into account. The scientific purpose of the present chapter is to conceptually integrate anthropogenic activities in the DOC export processes from mountainous peatlands. The first part of the chapter summarizes the hydrological and biogeochemical drivers of DOC exports from a peatland located in a mountainous watershed free from local anthropogenic impact in order to build a natural framework. The second part introduces into this natural framework the usual Pyrenean anthropogenic activities such as logging or land burning to identify their potential influence on the naturally occurring mechanisms.

5.1.2 CONCEPTUALIZATION

The task of conceptualization involved reviewing the literature findings on peatlands and discussing them in a mountainous context. It also involved designing conceptual schemas/frameworks to graphically summarize the mechanisms influencing DOC exports at the outlet of mountainous peatlands. External and internal parameters are represented by block diagrams while control and influence links are represented by arrows as detailed in Figure 48. For ease of comprehension, conceptual links are described in the graph. Conceptual links are numbered in the graph (i.e. 2.1 in Figure 48) to refer to the specific sections in the text where they are mentioned by the following notation (cl 2.1).

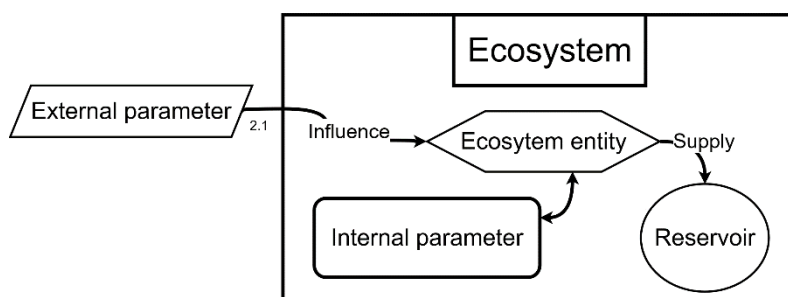


Figure 48 Legend of the conceptualization schemas

5.1.3 DOC EXPORTS FROM MOUNTAINOUS PEATLANDS NON IMPACTED BY LOCAL HUMAN ACTIVITIES

The quantification and understanding of DOC export from a peatland implies investigations into both DOC stock or production within the peatland and DOC transport from the peatland to streams. Given that mountainous peatlands have rarely been investigated in terms of DOC export, this chapter aims at confronting the processes observed for lowland peatlands with the specificities of mountainous peatlands. Figure 49 summarizes this conceptualization graphically.

5.1.3.1 MOUNTAINOUS PEATLAND SPECIFICITIES

According to Meybeck et al. (2001)'s definition, mountain areas meet specific slope (relief roughness >20‰ at low altitude and >40‰ at high altitude) and elevation (>500 m) criteria

which are not in favor of large peatland coverages (Gerdol and Bragazza, 1994). Stemming from post-glacial lake terrestrialisation or spring paludification, mountainous peatland areas are generally less than 1 km² (Chimner et al., 2010; Gerling et al., 2019) and cover only small proportions (cl 1.1) of the watersheds (Martin and Didon-Lescot, 2007; Wieder, 1985). In terms of vegetation classification, it is difficult to specify a peatland type (poor or rich ~ bog or fen) for mountains. Generally considered as “transitional” peatlands they show complex vegetation distributions which are difficult to associate to specific mountainous climatic belts or altitudes (Gerdol et al., 1994; Holdridge, 1967).

In mountainous areas, peatlands face harsh climatic conditions, undergoing strong seasonality and extreme events (cl 1.2 and 1.3). In winter, peatlands located at high elevation experience low temperatures and are snow-covered whereas during summer they face higher temperatures accompanied by intense rainstorms. High reliefs slow cloud dispersion - the orographic effect (Houze Jr., 2012) - which implies a stronger precipitation rate in high elevation areas (Gazelle, 1989; Le Roux et al., 2016). Relief is also implicated in the velocity of the hydrological network connected to mountainous peatlands (cl 1.4). Steep slopes in the surrounding watershed amplify the water kinetic energy flowing into peatlands. During intense hydrological events, the latter may be easily eroded (Stimson et al., 2017) or even transported in the watershed (Dykes and Warburton, 2007) (cl 1.5). Moreover, steep slopes are not fitted for a strong pedogenesis. In mountainous catchments, the steep soils surrounding peatlands are generally classified as Rendzic Leptosols (WRB), i.e. shallow, rich in gravel and continuously eroded. This clearly contrasts with peatlands having soils classified as Histosols (WRB), which are by definition rich in organic matter.

5.1.3.2 LEACHABLE DOC POOL FORMATION IN MOUNTAINOUS PEATLANDS

Vegetation and shallow peat horizons were shown to be the main contributor to the leachable DOC pool produced within peatlands (Ritson et al., 2017; Tang et al., 2013; Tipping et al., 2010) (cl 2.1). In mountainous “transitional” peatlands (=bog and fen mix), the diversity of vegetation certainly influences the DOC pool composition because mineralization rates and DOC quality can differ depending on the surface vegetation. In boreal peatlands, Chanton et al. (2008) reported that pore water DOC concentration was greater at bog than at fen sites since DOC mineralization rates are slower for the bryophyte elements that mainly compose bog vegetation (cl 2.2). Micro-topography is generally associated to a vegetation change at the surface of peatlands. Strack et al. (2008) reported DOC concentration differences between hollows, lawns and hummocks in a Canadian fen where the strongest DOC pools were located in high vegetation productivity plots (cl 2.3). In European peatlands, DOC concentration measured under different vegetation types revealed great differences between bryophytes and vascular species. For instance, in the surface horizon *Molinia* plots showed a lower DOC concentration than *Sphagnum* at a French fen (Leroy et al., 2017) as at other peatland sites in the UK (Armstrong et al., 2012) and in a rich organic soil in the Norwegian mountains (Vestgarden et al., 2010). These differences are mostly due to the higher degree of mineralization observed for *Molinia* than for *Sphagnum*. In contrast, *Calluna* had a higher DOC concentration than *Sphagnum* (Armstrong et al., 2012; Ritson et al., 2017), revealing either greater DOC production rates from *Calluna* species or lower degrees of degradability. In mountainous peatlands, *Sphagnum* species were reported to change along the altitudinal gradient in the Italian Alps (Gerdol and Bragazza, 1994) and the presence of vascular species was reported to decrease with altitude in Switzerland (Gavazov et al., 2016). To our knowledge, no studies have

investigated DOC production/mineralization rates from different *Sphagnum* species. However, as the vegetation contribution changes with altitude, the DOC pool composition may differ between peatlands located in the same valley but at different elevations (cl 2.4).

DOC production relies on plant productivity and microbial activity which decompose peatland organic matter in shallow peat layers (Fenner and Freeman, 2011; Hribljan et al., 2014) (cl 2.5). Warmer temperatures were shown to boost microbial activity and induce higher DOC concentration leachates from peatland in mesocosm experiments (Clark et al., 2009; Pastor et al., 2003) as well at field sites (Billett et al., 2006; Dawson et al., 2011; Grieve, 1990). In mountains, temperature is highly variable between seasons and greatly influences DOC production. Seasonal DOC concentration variations monitored at mountainous peatland outlets (Broder and Biester, 2015; Rosset et al., 2019b, 2019a) confirmed this relationship with temperature, showing significantly lower values during the winter cold period than during the warm summer season (cl 2.6).

Water table drawdown in peatlands is generally paired with high temperature periods and leads to a greater oxygenation of the surface peat layers. Aerobic microbial processing is then activated on a larger volume of peat, which enlarges the DOC pool ready to be flushed (cl 2.7). Moreover, water table drawdown effects are persistent even after a re-wetting phase of the acrotelm. Aerobic conditions trigger the “enzymic latch” based on the phenol oxidase enzyme which reduces the phenolic inhibition on microbes and is the enzyme responsible for the decomposition of peat organic matter (Freeman et al., 2001) (cl.2.8). Consequently, decreasing water table levels in peatlands, even over a short period (i.e. drought), may drastically increase DOC production at seasonal and longer time scales as observed by Worrall et al. (2006) after severe droughts at UK peatland sites or by Hribljan et al. (2014) after manipulations to lower the water table at a fen in Michigan. Owing to their high precipitation rates and the long snowmelt releases, droughts and peatland water table drawdown occurrences are rare in mountains which are commonly considered as “water towers” (Viviroli et al., 2007). However, the current ice and snowpack reduction (Bosson et al., 2019; Szczypta et al., 2015) and the modification of the precipitation pattern (Gao et al., 2006; Gobiet et al., 2014) in the ongoing climate change may modify the hydrological regime and water table stability in mountainous peatlands. These hydrological variations will surely influence DOC production in mountainous peatlands in the coming decades.

In mountainous peatlands as in lowlands, the size of the DOC leachable pool depends on the quantity of DOC produced but also on its quality which controls its mineralization rate and its solubility (Kaiser and Kalbitz, 2012). Solubility of DOC is driven by chemical properties such as the pH and ionic strength of peat soil solutions (Clark et al., 2010) (cl 2.9). For instance, Chapman et al. (2005) reported that DOC concentration was lowered after a water table drawdown by sulfur releases, lowering soil pH and thus DOC solubility. Contrasted observations were reported from Northern peatland rich latitudes where increasing stream DOC concentrations at the landscape scale were explained by decreasing acidic depositions (Monteith et al., 2007). However, Sawicka et al. (2017) confirmed that these depositions do not account for DOC solubility in peat soils but mainly for DOC solubility in the surrounding mineral soils. Nevertheless, atmospheric deposition of inorganic chemical components must still be considered a DOC solubility or DOC production driver. Large depositions of nitrogen were reported to boost microbial activity and to increase DOC production rate over European peatlands (Bragazza et al., 2006; Sawicka et al., 2017). In mountains, the orographic influence accentuates atmospheric deposition over mountainous

peatlands (Hansson et al., 2017; Le Roux et al., 2016) (cl 2.10) and must certainly control the size of the peatland's leachable DOC pool (cl 2.11).

5.1.3.3 DOC TRANSPORT PROCESSES IN A MOUNTAINOUS WATERSHED

According to the literature, DOC exports from peatlands are mostly controlled by hydrological processes which mobilize and transfer the leachable DOC pool from peat to streams (Austnes et al., 2010; Clark et al., 2007) (cl 3.1).

Precipitation rate is widely used to explain the inter-annual variability of discharge and DOC export from peatlands (Dinsmore et al., 2010; Leach et al., 2016; Roulet et al., 2007). This was verified at the outlet of mountainous peatlands in Germany (Broder and Biester, 2015) and in the French Pyrenees (Rosset et al., 2019b) where between 39 and 47% of the DOC exports occurred during high flow events (~10% of the timeline) (cl 3.2).

At that point, temperature intervenes in the transport processes by influencing the seasonality of these exports. Where low temperatures induce snowfalls, DOC exports occur during the snow-free period and mainly during the snowmelt which can be the main discharge peak of the year (Juutinen et al., 2013; Köhler et al., 2008). At warmer sites, DOC exports occur throughout the year but are much stronger during high discharge events or periods (Austnes et al., 2010; Koehler et al., 2009; Moore et al., 2013). In mountains, depending on the elevation of the snow limit and isotherm in the watershed associated to the peatland, DOC exports from peatlands may be influenced by temperature. This is consistent with the differences in the hydrological and seasonal DOC concentration time series observed between the peatland of Bernadouze and Ech in the French Pyrenees (Rosset et al., 2019a) given that they are respectively snow-covered 80 days and less than 10 days a year (cl 3.3).

Evapotranspiration is known to drastically influence discharge at the outlet of peatlands. For instance at a Finland site, evapotranspiration varied greatly from year to year, representing between 36 and 60% of the annual precipitation (Wu et al., 2010). Evapotranspiration is driven by vegetation cover and climatic inputs such as temperature, wind, solar radiation, soil wetness (Allen et al., 1998) which can differ significantly on the seasonal scale, especially in mountains. As a result, contrasted evapotranspiration assessments are reported from mountainous areas, showing preferential elevations (Goulden et al., 2012) or a decreasing trend along altitudinal gradients (Henning and Henning, 1981). At mountainous peatland sites, despite the difficulties of assessment (Gerling et al., 2019), evapotranspiration appears to be essential in the hydrological balance of peatlands (Millar et al., 2018), meaning that it must be of importance for DOC export (cl 3.4).

The level of the water table is also an important parameter controlling discharge at the outlet of lowland peatlands since runoff is considered as water table dependent (Bay, 1969; Binet et al., 2013). When the water table is low, the peatland storage capacity is high, which may reduce the discharge observed at the outlet by minimizing the runoff flowing in the peatland (cl 3.5). In contrast, when the water table level is high, runoff cannot be slowed down, which enhances outlet discharge. Similarly, the percolation properties of the surface peat layers must be integrated in the attenuation or generation processes of surface runoff in peatlands. In mountainous peatlands, these inertial hydrological phenomena are not really expected as the surrounding steep slopes and peat slopes (Millar et al., 2018) accelerate flowing water, limiting its percolation in surface

peat layers. Besides, the high precipitation frequency in mountains shortens the periods of low water table, thus diminishing the potential of runoff attenuation by water table level (cl 3.6).

Concerning DOC exports, the relationships between discharge, water table and DOC exports are complex. At the event scale the mobilization of organic matter has been shown to be positively linearly related to water table increase in the non-saturated peat layer (Rosset et al., 2019a). At high water table level, water table increases are limited by peat surface, reducing the potential of DOC transfer whereas at a deeper initial level this potential increases. This indicates that the maximum of lateral DOC exports will occur at a compromise point between high discharge and low water table at peatland sites (cl 3.7).

Depending on the type of peatland water supply (Joosten and Clarke, 2002), ombrogenous (bog) or soligenous (fen), it is important to consider the specific discharge of peatlands to investigate their organic matter transport processes. Bogs are considered isolated from the watershed water supply. In contrast, at fen outlets, discharge may vary due to processes occurring in the whole watershed (cl 3.8). The hydrogeological properties of the watershed must therefore be considered in order to assess discharge variability and the complete hydrological balance at the outlet of peatlands. In mountains, many peatland sites are located close to karst (Steinmann and Shoty, 1997) or fractured granitic (Duranel, 2016) features. These features generally supported peatland development by isolating areas or favoring water supplies in watersheds (cl 3.9).

As mountainous slopes are mineral soils, DOC exported from the peatland is largely diluted in the water volume flowing from the boundaries of the catchment, resulting in the observation of low DOC concentrations at the peatland's outlet (Rosset et al., 2019b). Only specific in/out monitoring (Olefeldt and Roulet, 2014; Urban et al., 1989) can assess the real contribution of peatlands to DOC exports in such a context (cl 3.10). Results showed that specific fluxes calculated for mountainous peatlands were in the same range as lowland Northern sites (Broder and Biester, 2015; Rosset et al., 2019b). Looking at DOC export variations at mountainous peatland sites requires dealing not only with peatland areas but also with surrounding areas in the watershed since the latter can drastically influence DOC transport and production processes involved in the export processes from peatlands.

5.1.3.4 IN-STREAM PROCESSES

After DOC is leached from peatlands, it reaches stream water where it is continuously subject to aquatic microbial consumption (cl 4.1), photo-oxidation (cl 4.2) (Köhler et al., 2002) or sediment adsorption (cl 4.3) (Tang et al., 2018). Mountainous watersheds are characterized by high energy streams favoring stream oxygenation (Ulseth et al., 2019), which might enhance DOC loss by oxidation. Therefore, the evaluation of DOC exports must take into account the possibility that part of the DOC pool leached from peatlands may have already been processed along the peatland stream continuum. For instance in Scotland, Dawson et al. (2001) reported a summer daily loss of DOC between 12% and 18% along a 2.7km blanket peatland stream continuum flowing from 500 to 270 m.a.s.l.

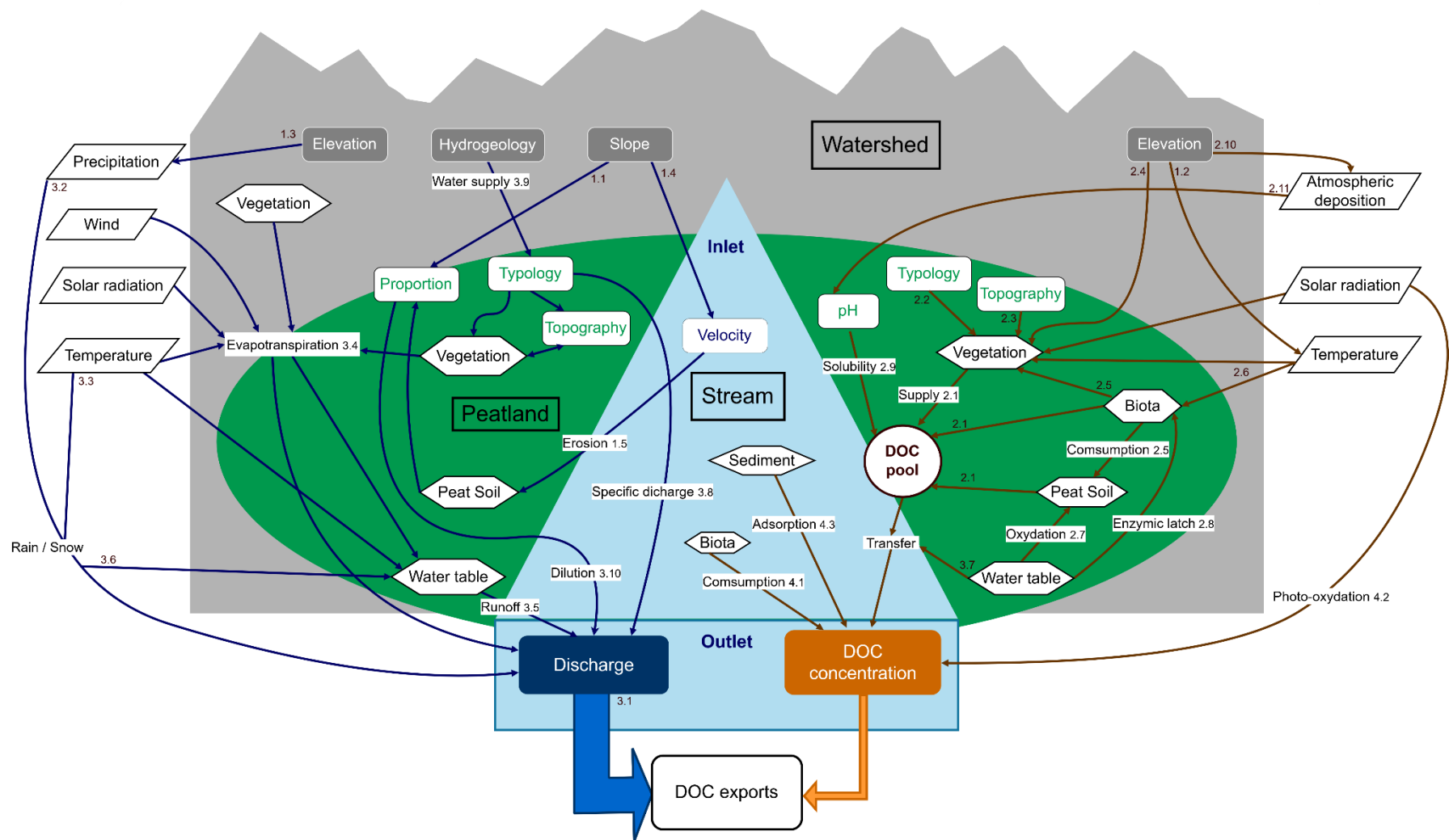


Figure 49 Conceptual graph of the parameters controlling DOC export from a mountainous peatland (drivers non impacted by local anthropogenic activities)

5.1.4 IMPACT OF ANTHROPOGENIC ACTIVITIES ON DOC EXPORTS FROM PEATLANDS: CONCEPTUALIZATION

Various types of anthropogenic disturbance can occur even in remote mountainous catchments. This chapter examines only two types of disturbances, frequently observed in European mountains. The first type of disturbance is forest clearing (field preparation + clear cutting) which occurs in the forest surrounding a peatland. The second type of disturbance is winter land fires prescribed at a peatland surface. The conceptualization consists in referring to the previous chapters and to the specific literature in order to target which DOC export drivers may directly or indirectly be impacted by the studied disturbances. Figure 50 and Figure 51 correspond to the conceptualization graph of each anthropogenic activity.

5.1.4.1 IMPACT OF LOGGING

According to the literature, logging significantly increases DOC exports from forested peatlands as observed in Scandinavian (Nieminen, 2004) or Irish (Cummins and Farrell, 2003b) catchments. However, at those sites, clear-cutting occurred directly on the peatland areas. Moreover, prior to harvesting, some of these peatlands had been drained to allow the forest to grow. For mineral soils in a boreal forested catchment, Schelker et al. (2013) attributed increased DOC exports after logging to water table level increases and elevated soil temperatures (cl 5.1). Temperature boosted DOC production along the low boreal slopes, while higher water table levels favored sub-surface flows in the organic rich riparian zone, resulting in higher DOC exports to streams. Contrasted water table evolutions are reported when forest clearing is performed around peatlands. In a paleo-climate analysis on a Swiss bog, Mitchell et al. (2001) observed that after forest clearance the peatland dried due to the stronger winds which increased evapotranspiration processes in the watersheds (cl 5.2). In contrast, Warner et al. (1989) explained past water table rises and vegetation turnovers in some Canadian bogs by the clearance of the surrounding forest. In this case, afforestation reduced evapotranspiration from the surrounding vegetation, which led to increased peatland water supplies (cl 5.3). Both of these reports are long term observations but forest clearing has also short term impacts on DOC exports as logging residues (branches, treetops) may become new DOC sources and logging equipment may destabilize soils (cl 5.4). However, several studies of boreal peatlands considered that the additional amount of DOC coming from residues was minor compared to the DOC pool stored in peat soils (Laudon et al., 2009; Schelker et al., 2013).

According to this conceptualization, DOC exports from a mountainous peatland are influenced by logging which induce firstly (1) the positive or negative variation in the peatland water table depth caused by the modification of the evapotranspiration rate and the superficial runoff in the watershed; and secondly (2) the increase in the DOC exports coming from the surrounding destabilized organo-mineral soils and logging residues (cl 5.5). When the water table depth increases, discharge at the peatland outlet is enhanced by amplified superficial runoffs (cl 5.6). In the short term, this discharge increase enhances DOC exports. However, in the longer term, aerobic conditions in the acrotelm occur over shorter periods and on smaller volumes of peat. This diminishes DOC production within the peat layers and therefore leads to smaller DOC exports from the mountainous peatland (cl 5.7). The water table rise at restored peatland sites showed a similar influence on DOC export with a first period of intense DOC mobilization and a second

period during which DOC export is drastically reduced (Kalbitz et al., 2002; Strack et al., 2008). *A contrario*, a decrease in the water table depth will enhance DOC production by oxidative and microbial processes over a larger peat volume in the acrotelm. Sub-surface flows become stronger, suggesting that DOC exports increase at the peatland outlet (cl 5.8).

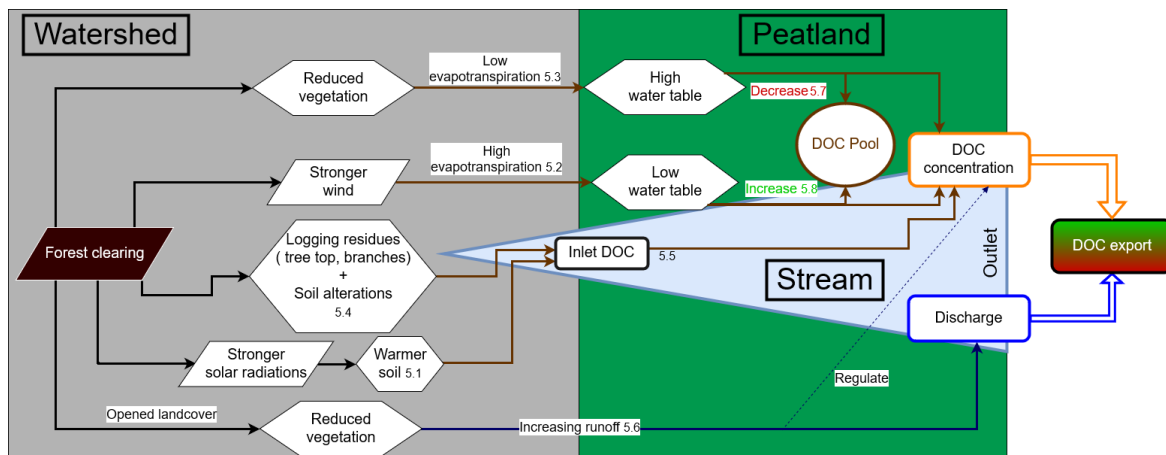


Figure 50 Conceptual graph reporting forest clearing influence on DOC exports from a mountainous peatland.

5.1.4.2 IMPACT OF BURNING

In the literature different cases of burning events over peatland areas are reported. Prescribing fires on peatlands in order to create patchy heather land cover suitable for hunting is common in the UK (Clutterbuck and Yallop, 2010), whereas uncontrolled wildfires are commonly observed in boreal (Davidson et al., 2019b) or tropical (Sazawa et al., 2018) peatland rich regions. Wildfires are clearly more intense events in terms of peat losses since they burn at hotter temperatures, for longer periods and over large peatland areas. Such uncontrolled wildfires are not commonly observed in European mountainous areas in contrast to prescribed fires which have been frequently observed in elevated pasture areas nowadays (Bal and Métaillé, 2005; Bouisset and Degremont, 2014) and in past centuries (Rius et al., 2009). Generally occurring at the end of the winter season, prescribed fires are short term burning events of surface vegetation that are extinguished either manually or naturally stopped along mountain slopes. The aim of this practice is to keep open pasture areas and to regenerate appetizing vegetation for grazing cattle. Brown et al. (2015) conducted an exhaustive literature review about the impacts of fire on the hydrology, biogeochemistry and ecology of peatlands in the UK. In relation to DOC exports, the first impact of fire is on the peatland vegetation. Depending on their water content and micro-topographic disposition, species will suffer differently from a burning event (Thompson and Waddington, 2013), vascular plants being more impacted than bryophytes (personal observations). Depending on the severity and the frequency of the prescribed fires, some species are enhanced by fire management in the longer term (Norton and Lange, 2003), potentially modifying the leachable DOC pool quantity and quality. For instance, *Sphagnum* species are expected to be favored at sites where the burn return interval is short (i.e. 10 years vs 20 years) compared to *Calluna vulgaris* (Lee et al., 2013). Therefore, DOC composition (i.e. aromaticity) may change depending on the succession of the post-fire vegetation (Clay et al., 2012).

The second impact of prescribed fire related to DOC export from peatland may come from peat hydrology. Although there are some counterexamples (Clay et al., 2009), Brown et al. (2015) considered that deeper and more variable water table levels are associated to burned peatland

sites at the catchment scale (Holden et al., 2015), lowering the frequency of overland runoffs. Deeper water-table levels mean that sub-surface flows and DOC mobilizations via water table increases are enhanced, suggesting a higher stream DOC concentration and therefore DOC export from burned peatland. This is consistent with the observations of Yallop et al. (2010) reporting that the major driver of the increase in DOC exports over 3 decades in an English catchment was the increase in prescribed fires on peatlands.

When prescribing a fire on a mountainous peatland, it can be surmised that: (1) the quantity of DOC export at the outlet of the peatland will be influenced by the decrease in the water table, enhancing aerobic DOC production within the acrotelm, and the boosted dynamic of the water table, transferring DOC more frequently to stream via sub-surface flows (cl 6.1); and that (2) the quality of DOC export will also be influenced since fire disrupts the vegetation equilibrium, potentially modifying the main DOC sources (cl 6.2). Vegetation change can also influence the quantity of DOC exported. Conceptually, burning intensity must be foreseen as all the previous processes were reported for rapid surface fires. They can be modified or even prevented in case of intense fire altering deep peat deposits (Brown et al., 2015).

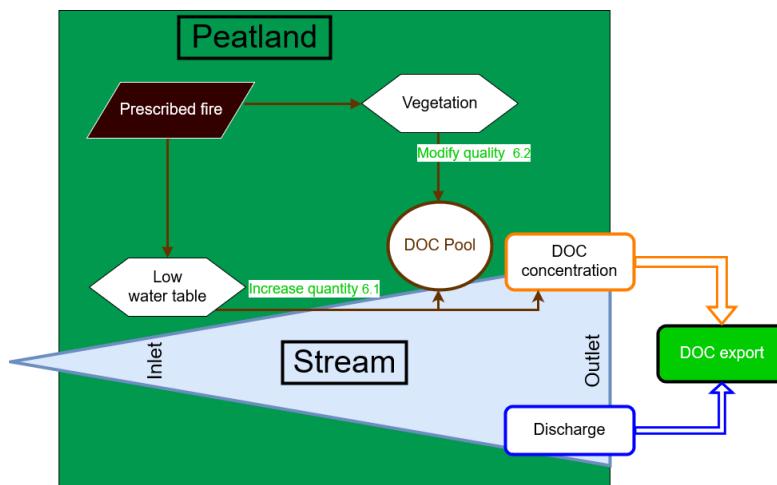


Figure 51 Conceptual graph reporting the influence of prescribed burning on DOC exports from a mountainous peatland

5.1.5 CONCLUSION

Despite being located in remote areas, mountainous peatlands face anthropogenic pressures which may affect their carbon balance, especially modifying their DOC export. This study has detailed the specificities of mountainous peatlands. General processes naturally driving DOC exports from peatlands were then reviewed, discussed and conceptualized to fit in a mountainous context. From this natural conceptual framework, the potential impact of forest clearing and prescribed peat fires at mountainous watersheds was evaluated and discussed in order to target the main DOC export drivers impacted by these activities.

This is a necessary first step to assess the real effect of anthropogenic activity on the complex biogeochemical functioning of mountainous peatlands. While the value of such a conceptualization is limited when the impacts are diverse and induce long term retroactive processes, this preliminary work should be highly useful in building relevant DOC export monitoring instrumentation. Moreover, it could be used as an analytical framework to disentangle natural and anthropogenic DOC export variability. A similar approach needs to be extended to

grazing and more recent mountainous activities such as road salting or snow farming. This would contribute to the vast scientific task of assessing the ability of mountainous peatlands to remain carbon sinks despite ongoing global and local changes.

5.2 INFLUENCE OF ANTHROPOGENIC ACTIVITIES ON STREAM ORGANIC CARBON EXPORTS FROM PEATLANDS IN MOUNTAINOUS WATERSHEDS: STUDY CASES

5.2.1 INTRODUCTION

This chapter explores the potential links between the anthropogenic activities that occurred at the peatlands of Bernadouze and Ech and fluvial organic carbon exports. These activities have been described in chapter 2. Briefly they consisted in: (1) selective logging in the areas surrounding the Bernadouze peatland between the 16th October and the 22nd November, 2016; (2) prescribed burning on a section of the Ech peatland on the 19th of February 2019.

5.2.2 MATERIAL AND METHODS

Material, monitoring instrumentation and methods are described in chapter 2. The conceptual approaches described in section 5.1 were taken into account to design the methodological analysis investigating the effects of these anthropogenic activities on the export of organic matter at the outlet of these Pyrenean peatlands.

5.2.3 RESULTS AND DISCUSSION

5.2.3.1 STUDY CASE OF BERNADOUZE: SELECTIVE LOGGING



Figure 52 Forest clearing in the slopes surrounding the peatland of Bernadouze. a) Selective logged forest b) Timber extraction on forestry trails c) Forestry tractor passing the outlet of the peatland

5.2.3.1.1 Climatic variables

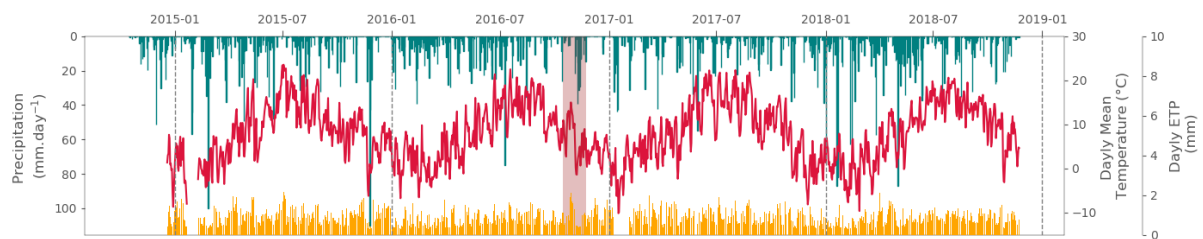


Figure 53 Timeline of climatic variables in Bernadouze. Daily precipitation corresponds to the blue barchart, daily ETP to the yellow barchart and daily mean air temperature to the red timeline. Discontinuities in the temperature and the ETP timelines correspond to missing values. For all the plots concerning Bernadouze, the brown shaded period on the timeline depicts the selective logging period that occurred between the 16th of October and the 22nd of November 2016. The vertical dashed grey lines represent change of year.

Climatic data are reported from the meteorological station which is installed on a small hill close to the peatland (See Chapter 2). Selective logging also occurred in areas close to the meteorological station, suggesting that the potential impact of logging would be the same at this location as on the peatland. No difference was observed between the pre and post logging periods in terms of climatic drivers as total precipitation and average air temperature ratios were similar (Tableau 16). Therefore, the two periods can be compared directly on the same climatic basis. There is no need to account for a climatic shift between the two studied periods.

Tableau 16 Comparison table of climatic variables before and after the selective logging in the watershed of Bernadouze

Climatic variables	Unit	Before	Data available	After	Data available	Ratio	Before	After	Ratio
		Raw data					Completed data		
Total precipitation	mm	3567	100%	3555	100%		3567	3555	1,00
Mean daily air temperature	°C	8,1	89%	8	100%	0,99			
Total evapotranspiration	mm	585	89%	625	95%		657	658	1,00
Mean daily evapotranspiration	mm	0,9	89%	0,9	95%	1			

According to the conceptual framework, an evapotranspiration shift should have been observed after the logging operations. Such a shift, positive or negative, was not observed on the potential evapotranspiration timeline recorded at the meteorological station (Figure 53). As logging targeted only one tree out of three, it was not intense enough to modify wind circulation in the watershed and therefore increase evapotranspiration (Mitchell et al., 2001). It was also not intense enough to decrease evapotranspiration by reducing the vegetation cover (Warner et al., 1989) (See section 5.1). These processes could also have occurred simultaneously and compensated each other, preventing any shift in evapotranspiration.

5.2.3.1.2 Hydrological variables

5.2.3.1.2.1 GENERAL OVERVIEW

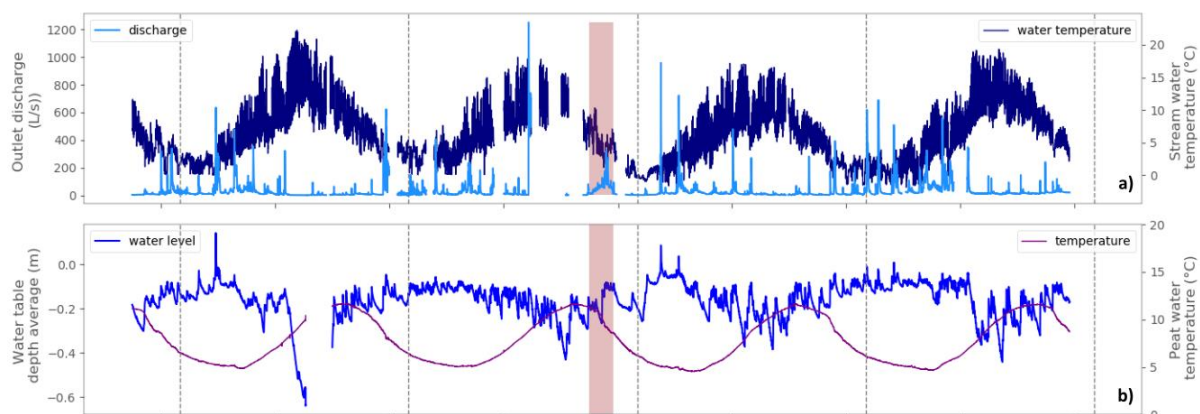


Figure 54 Time series of hydrological variables in Bernadouze: a) stream level and temperature at the outlet, b) average water table depth and average temperature from the piezometer network of Bernadouze

Between the pre and the post logging periods, the discharge ratio showed an increase of about 2% at the outlet of the peatland. As the amount of precipitation was similar over the two periods, a similar increase of 2% was observed for the runoff coefficient ratios. A stronger increase (about 10 %) was observed for the average water table depth ratios of the peatland (Tableau 17).

Tableau 17 Comparison table of hydrological variables before and after the selective logging in the watershed of Bernadouze

Hydrological variables	Unit	Before	Data available	After	Data available	Ratio	Before	After	Ratio
		Raw data					Completed data		
Total discharge	mm	1151	100%	1332	93%		1404	1432	1,02
Average discharge	L/s	30,9	82%	31,6	93%	1,02			
Runoff coefficient							0.39	0.40	1,02
Median water table depth	m	-0,15	94%	-0,14	100%	0,93			
Stream water temperature average	°C	6,4	85%	5,5	97%	0,86			
Peat water temperature average	°C	7,7	94%	7,7	100%	1,00			

Discharge distributions were significantly different between pre and post logging periods according to the Wilcoxon-Mann-Whitney test (WMWt. p-value <0.001). The median and first quartile of discharge were noticeably higher after the logging operation, suggesting a rise in baseflow at the outlet (Figure 55). These results are consistent with the conceptual framework (Section 5.1) which assumed that logging activity would enhance runoff in the watershed by opening the landcover (Hornbeck et al., 1970). Median water table depth distributions are significantly different (WMWt p-value<0.001) as the median and third quartile were higher for the post logging distribution than for the pre logging. This is in line with the conceptual framework where a general rise in the water table was expected after the logging operation. The peatland is supplied by stronger runoff, enhancing the discharge measured at the outlet and increasing the volume of water stored in the peatland.

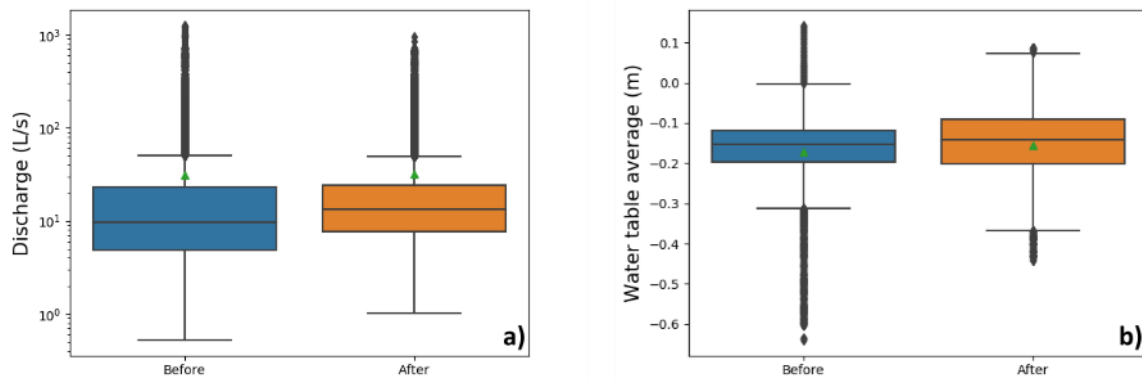


Figure 55 Discharge and water table depth distribution (boxplots) before and after logging operations. Average values are represented by a green triangle. Note that the discharge scale is logarithmic

In contrast with the stable peat water temperature, the stream water temperature average is lower after the selective logging. One explanation for this could be the lack of data (15%) during the pre-logging time series which could have led to overestimating the average temperature value. However, the missing periods did not correspond to the coldest seasons which prevent the pre-logging average temperature from being lowered by gap-filling. Another explanation could be an increasing supply of water from the snowmelt after the logging operation. With fewer trees in this mountainous watershed, snow interception and snow sublimation processes on the vegetation canopy decrease (Pomeroy et al., 2012; Sexstone et al., 2018). Therefore, deposition of snow is enhanced on soils, creating a larger stock of snow able to keep stream water temperature low during longer periods when melting.

5.2.3.1.2.2 DETAILED WATER TABLE DEPTH VARIATIONS

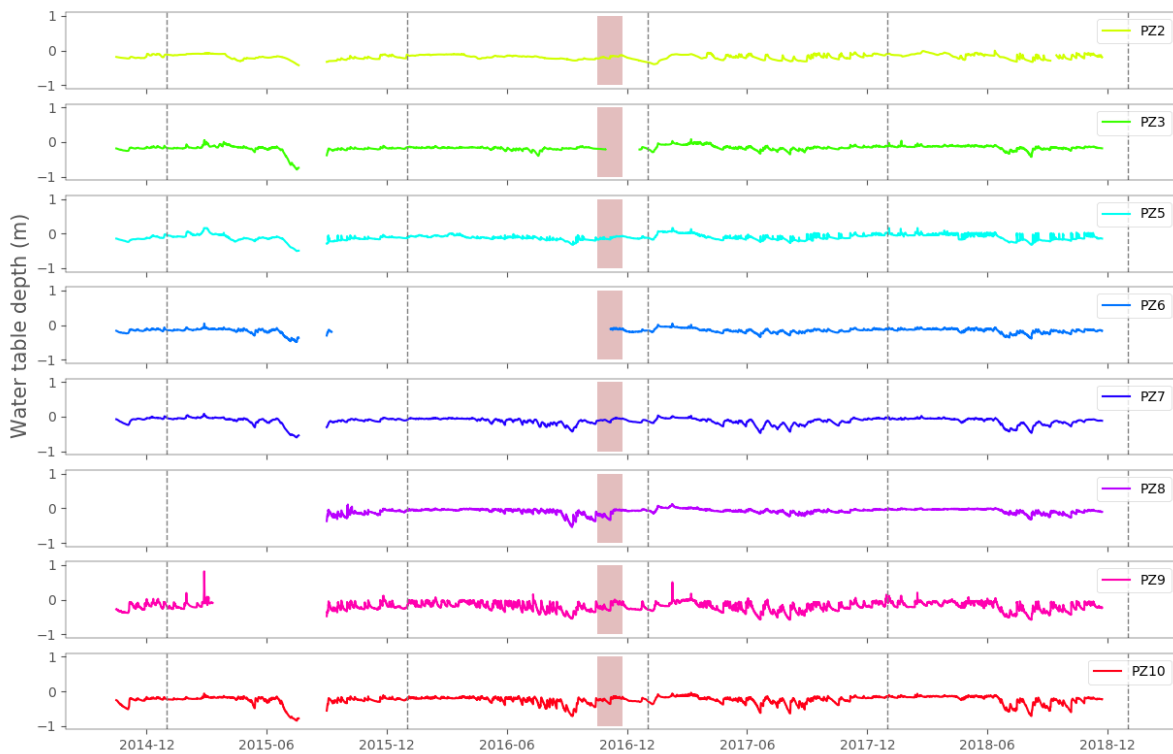


Figure 56 Time series of water table levels monitored in 8 piezometers located on the peatland of Bernadouze

Tableau 18 Comparison of water table average for each piezometer before and after the selective logging in the watershed of Bernadouze

Piezometer	Water table median before = A	Data available	Water table median after = B	Data available	Difference B-A
	M	%	m	%	M
PZ2	-0,19	94%	-0,17	99%	0,02
PZ3	-0,18	94%	-0,15	96%	0,03
PZ5	-0,13	94%	-0,10	100%	0,03
PZ6	-0,14	39%	-0,15	100%	-0,01
PZ7	-0,08	94%	-0,11	100%	-0,03
PZ8	-0,07	56%	-0,07	100%	0
PZ9	-0,19	76%	-0,18	100%	0,01
PZ10	-0,22	94%	-0,21	100%	0,01

At each piezometer, WMWt (p-value <0.01) showed a significant difference in the distribution of the water table depth before and after the logging (Figure 57). In most of the piezometers the median water table increased after the logging operations except in piezometers n°6 and n°7 which showed a contrasted decreasing behavior. Median water table differences between post and pre logging periods ranged between -3 and +3 cm (Tableau 18). However, data from piezometers n°6 and n°8 showing a low percentage of available data before the logging operation should be considered with caution.

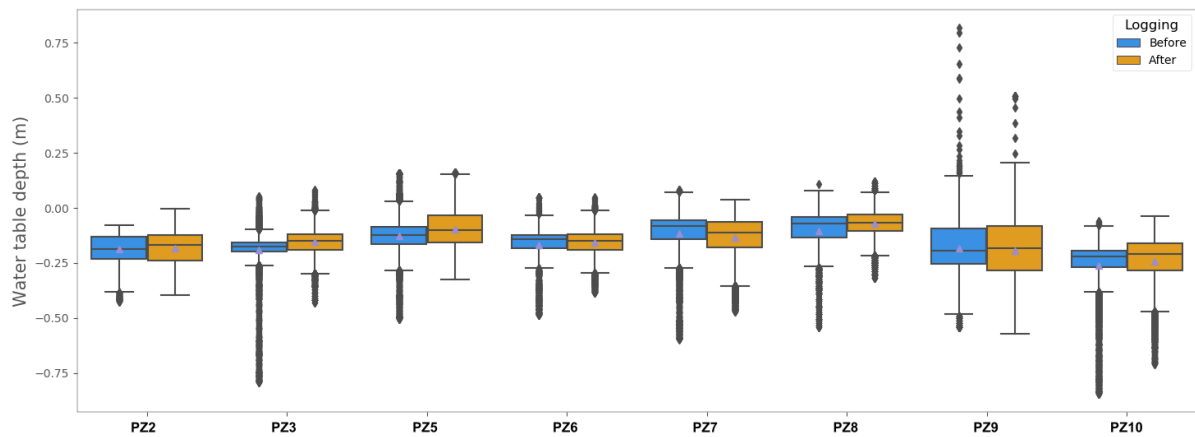


Figure 57 Distribution of the water table depths monitored in the piezometers before and after the logging operations at the peatland of Bernadouze.

According to these results, the evolution of the water table depth varied depending on the monitoring location on the peatland. By mapping the median water table differences (Figure 58), it is obvious that the piezometers situated close to the forest boundaries are the ones where the water table average increased after logging operations. By opening the land cover, logging activities may have favored runoff on mountain slopes and enhanced the water supply to peripheral areas of the peatland, elevating the water table at these locations. In contrast, piezometers n°6 and n°7 which are located at the center of the peatland showed lower water table medians after the logging operations.

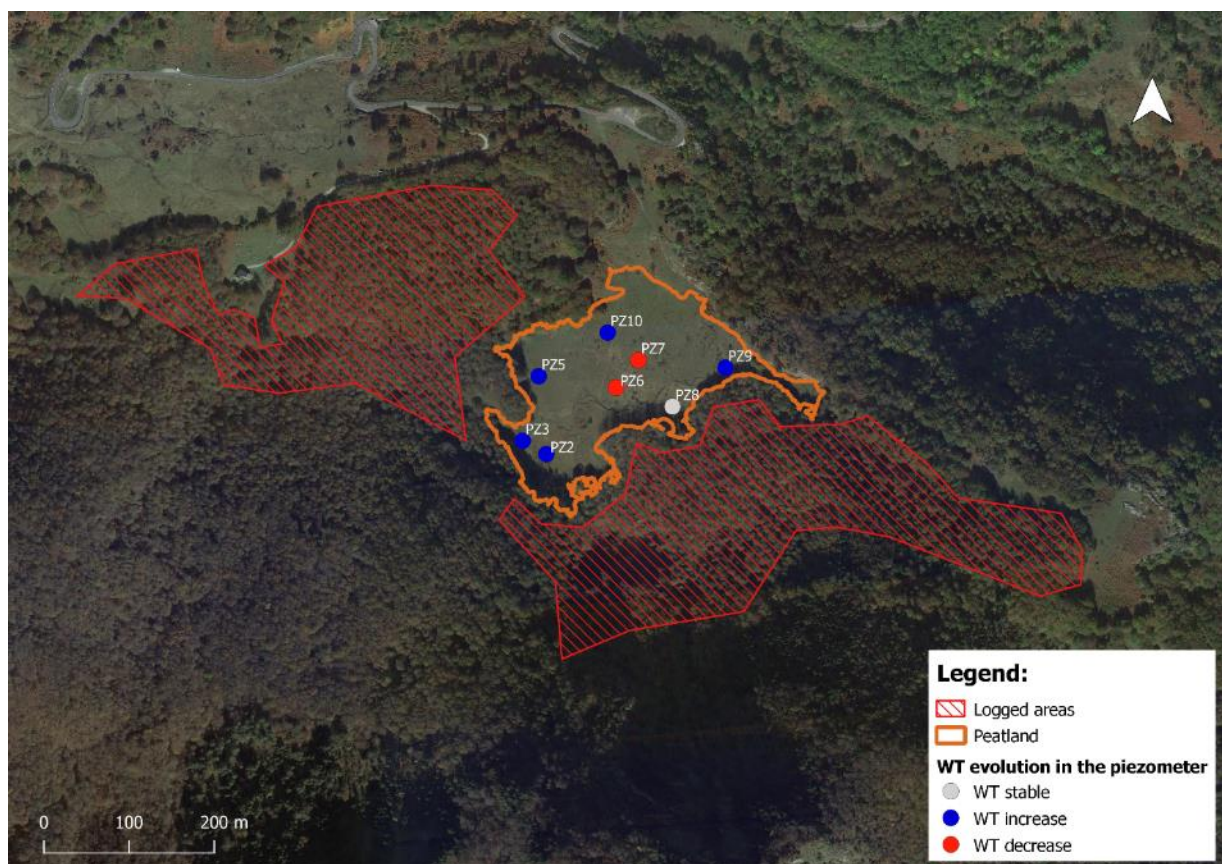


Figure 58 Evolution of the median water table depths in piezometers located on the peatland of Bernadouze after the logging activities.

In view of the higher runoff and higher water table in peripheral areas, a water table decrease in these piezometers was not expected. Hydraulic conductivity is reported to decrease along a vertical gradient in peatlands (Quinton et al., 2008). Given that the water table was higher in peripheral areas, sub-surface water flows through more hydraulically conductive peat layers within the upper peat layers before reaching the stream. This phenomenon was confirmed by the decreasing residence times observed for all piezometers in Bernadouze after logging operations (Figure 59). The slight recession time decrease observed for piezometer n°8 compared to the other piezometers can explain the stability of the water table at this location. However, no specific recession times were observed for piezometers n°6 and 7 to explain their water table decrease after the logging operation. The higher water table in the peripheral zones in the peatland might have changed the hydraulic pathways into the peatland, leading to the peatland zones of piezometers n°6 and 7 receiving a lower water supply. Alternatively, the stream banks could be more hydraulically connected to the stream and as a result the buffer central zones where piezometers n°6 and 7 are located may be unable to keep high water tables over long periods since the water gradient is amplified between peripheral zones and the stream.

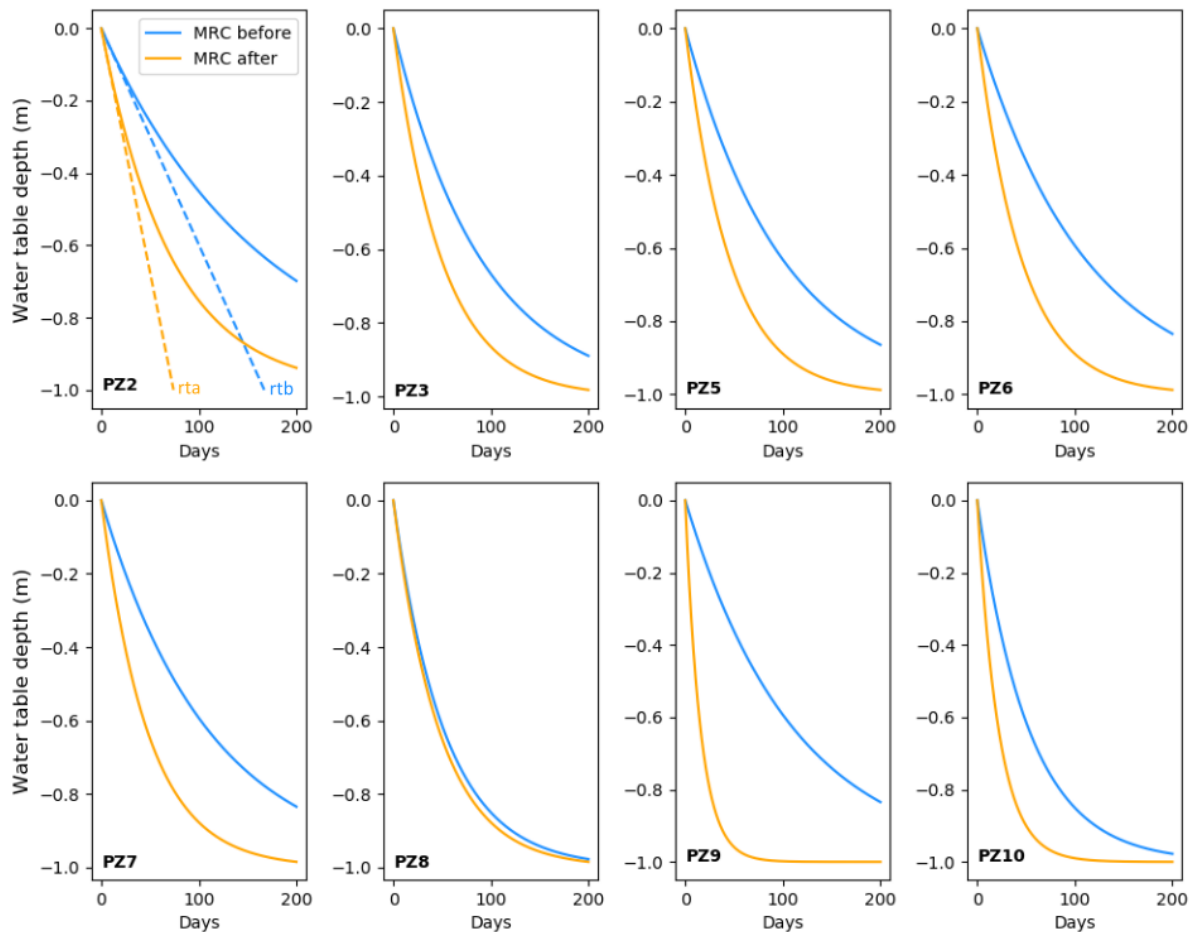


Figure 59 – Master recession curve calculated in the piezometers before (blue) and after (orange) the logging operations. Recession time before (rtb) and after (rta) the operations are graphed on the plot referring to PZ2.

5.2.3.1.3 Biogeochemical variables

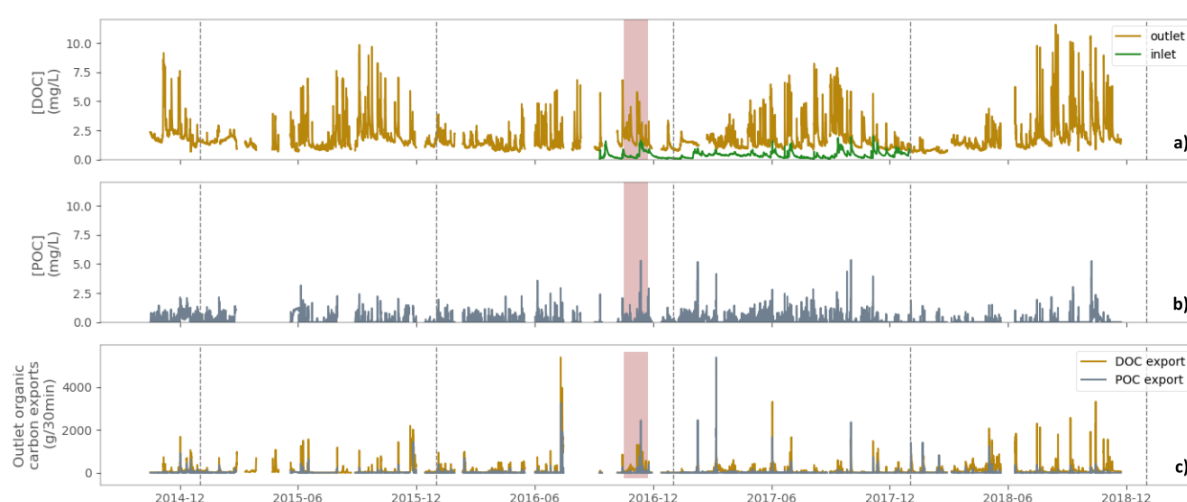


Figure 60 Concentration and flux time series of DOC and POC in the outlet of Bernadouze peatland: a) DOC concentration, b) POC concentration, c) DOC (yellow) and POC (grey) fluxes

Tableau 19 Comparison table of biogeochemical variables before and after the selective logging in the watershed of Bernadouze

Biogeochemical variables		Unit	Before	Data available	After	Data available	Ratio	Before	After	Ratio
			Raw data				Completed data			
Inlet DOC	Arithmetic mean concentration	mg L ⁻¹	0.4	5%	0.4	55%	1			
	Average flow weighted concentration	mg L ⁻¹	0.5	5%	0.6	55%	0.83			
Outlet DOC	Arithmetic mean concentration	mg L ⁻¹	1.8	78%	1.8	92%	1			
	Average flow weighted concentration	mg L ⁻¹	1.44	75%	1.6	92%	1.11			
	Average export	g 30 min ⁻¹	88.7	75%	92.7	92%	1.05			
	Total export	kg	2 322	75%	2 975	92%	1.28	3 096	3 234	1.04
Outlet POC	Arithmetic mean concentration	mg L ⁻¹	0.11	70%	0.05	93%	0.45			
	Average flow weighted concentration	mg L ⁻¹	0.15	67%	0.16	93%	1.07			
	Average export	g 30 min ⁻¹	10.3	67%	9.3	93%	0.90			
	Total export	kg	242	67%	302	93%	1.25	362	326	0.9

At the outlet of the peatland, average flow weighted concentration increased (+11%) after the logging operations. This is consistent with the DOC concentration increases reported by Cummins and Farrell (2003a) at three timbered blanket peatland catchments in Ireland. As reported by Rosset et al. (2019b), DOC export is mostly driven by discharge in Bernadouze. Given that during the post-logging period discharge increased slightly (2%), average export and total of DOC export

increases were moderate (4% and 5%) compared to the DOC concentration in the same period. It concurs with most of the DOC export assessments at peatland sites reporting that discharge controls the exports (Broder and Biester, 2015; Koehler et al., 2009; Leach et al., 2016).

According to the above figures, the median water table increase observed in most parts of the peatland did not reduce DOC export during these two years by reducing DOC production within the upper peat layers, as assumed in the conceptual framework (Section. 4.1). *A contrario* DOC export rose, meaning that either the flush of DOC expected in the initial rewetting phase was too high to be compensated by a reduction in DOC production in the longer term or that these reductions did not take place at all. DOC export events were more frequent in 2018 than in 2017 (Figure 60-c), suggesting that DOC production was not reduced. As the water table increased, sub-surface flows were enhanced in more conductive peat layers having the ability to deliver DOC over a long period. While the median water table increased, the variability of the water table was also enhanced after the logging operations (Figure 57). Water table dynamic has been shown to drastically control stream DOC concentration at this fen site (Rosset et al., 2019a), enhancing DOC mobilization and export from the upper peat layer and inducing high DOC concentration peaks in the stream water. Thus, the variability of the water table rather than its median position seemed relevant to explain the DOC export increase from the peatland. DOC exported at the outlet may also come from the surrounding watershed areas and not exclusively from the peatland. However, DOC concentration measured at the inlet was low and similar between both pre and post logging periods, suggesting that DOC exported at the outlet mostly came from the peatland area as mentioned in Rosset et al., 2019b, 2019a. Caution must be exercised when comparing these figures since the inlet pre-logging period was very short (5% data available) and did not represent a complete seasonal cycle.

As the total POC exported, the POC export average was lower after logging operations. POC was not considered in the conceptual framework. However, as logging operations disturbed soil surface in the surrounding watershed, POC export at the outlet of the peatland of Bernadouze was expected to increase. Due to a limited number of relevant suspended matter samples at the inlet, no POC calibration could be performed on the turbidity signal at this location. Hence, the POC fluxes coming from the surrounding watershed could not be assessed, making it impossible to differentiate peatland from the surrounding watershed POC export contribution. At the outlet, several POC export spikes were observed just after the logging in 2017 but their contribution to the total export was apparently not significant enough to increase the total export during the post logging period. These spikes resulted from hot moments of discharge and POC concentration (Figure 54 and Figure 60) meaning that during this event expected erosion processes occurred. As discharge increased during the post logging operations, enhanced erosion processes were expected to increase POC export at the outlet. However, results suggested that erosion remained limited at long term during the post-logging period.

5.2.3.1.4 Quality of the exported DOM

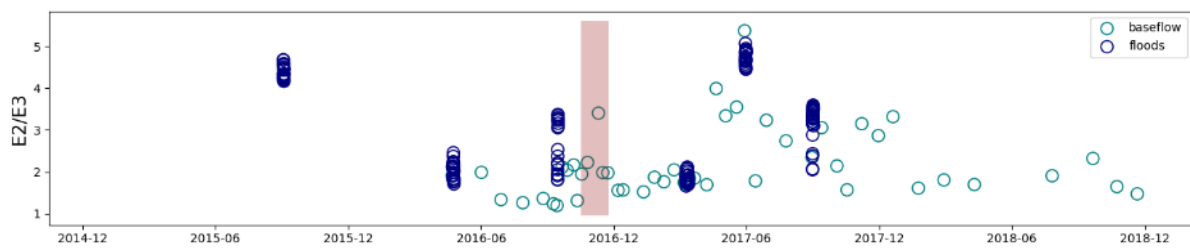


Figure 61 Timeline of the E2/E3 absorbance ratio at the outlet of the peatland of Bernadouze

The average ratio of the absorbance coefficients at 250 and 365 nm ($E2/E3$) showed an increase during baseflow after the logging operations but the distribution was not significantly different between the two periods (WMWt p -value=0.10) (Figure 62). Too few baseflow samples were available for analysis during the pre-logging period to confirm a shift in DOC quality. In contrast, the average $E2/E3$ ratios during September floods and March-April floods both showed a decrease and a significantly different distribution (WMWt p -value<0.01) between pre and post logging periods. The $E2/E3$ ratio is a proxy negatively related with the molecular weight and the aromaticity of DOC (Helms et al., 2008; Peuravuori and Pihlaja, 1997) meaning that in Bernadouze, DOC exported just after the logging operation during baseflow was composed of smaller, less aromatic molecules. Higher baseflow $E2/E3$ ratios during the post-logging period were in the range of the ones recorded during flood events when DOC is leached from the upper peat layers. A potential increase in the $E2/E3$ ratio would fit with a general rise in the water table after the logging operation due to DOC exported at the outlet originating from upper peat horizons newly connected to the stream during baseflow. This mechanism is consistent with the positive relationship observed by Strack et al. (2015) between $E2/E3$ ratio and water table depth in Canadian restored peatland. However, these ratios must be considered with caution since they show limited ranges.

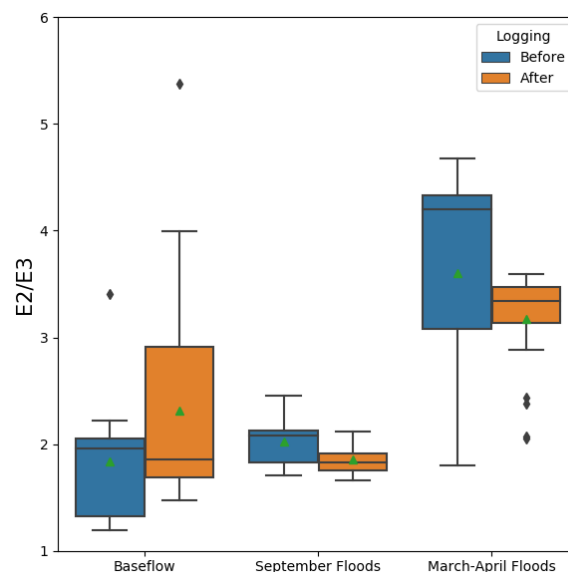


Figure 62 $E2/E3$ absorbance ratio distribution during floods and baseflow at the outlet of the peatland of Bernadouze before and after the logging operations

5.2.3.2 STUDY CASE OF ECH: PRESCRIBED BURNING



Figure 63 Prescribed burning at the peatland of Col d'Ech a) Operator controlling fire advance b) Fire impact on peatland vegetation c) Peatland of Ech observed from Mont Cossaout two hours after the prescribed burning

5.2.3.2.1 Quantitative assessments

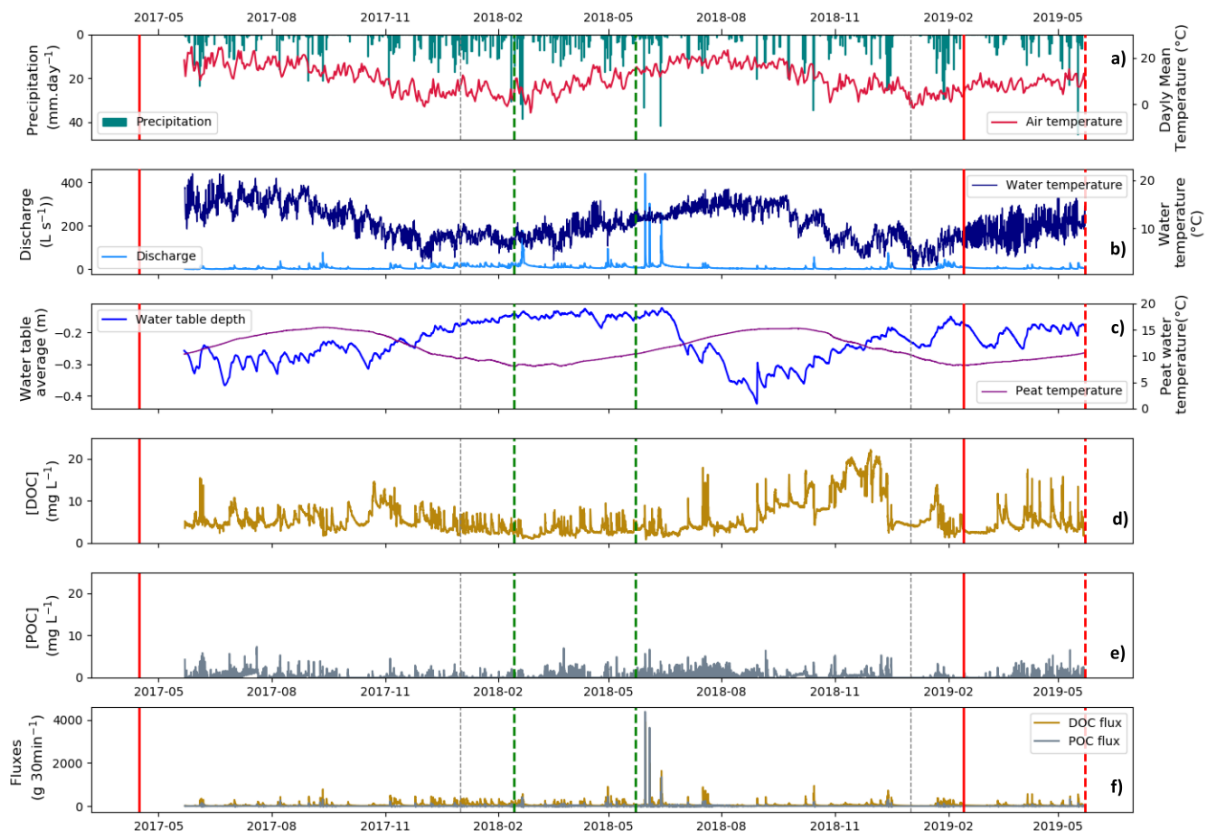


Figure 64 Climatic, hydrological and biogeochemical time series at the outlet of the peatland of Ech a) precipitation and air temperature b) water level and temperature at the outlet c) average water table depth and average temperature from the piezometer network of Ech d) DOC concentration e) POC concentration f) DOC and POC fluxes. Solid red lines correspond to prescribed burning events, dashed red lines correspond to the end of the 2019 post fire period, dashed green lines define the 2018 pre-event comparison period.

Figure 64 compiles high frequency variables recorded during the two years of monitoring at the peatland of Ech. No significant shifts were observed in the organic carbon concentration baselines after the prescribed fire but increases during DOC concentration peaks appear to be more intense. Although the water table decreased after the burning, it seems to be mainly influenced by the dry period occurring right after this event and lasting until the beginning of March 2019. To reduce the variability induced by the climatic driver, the comparison was performed between equivalent time windows corresponding respectively to the post fire interval 2019 (until the red dashed line) and the same interval one year before, considered to be less impacted by direct burning effects (dashed green interval). Both variables were fully monitored (100% data available) over these periods.

Tableau 20 Comparison of biogeochemical variables before and after the prescribed burning on the peatland of Ech

Biogeochemical variables		Unit	Before 19/02/2018 to 23/05/2018	After 19/02/2019 to 23/05/2019	Ratio
	Total precipitation	mm	309	237	0.77
Discharge	Total	mm	77	28	0.37
	Average	L s ⁻¹	13.9	5.1	0.37
Temperature	Air	°C	8.7	9.2	1.06
	Water		9.6	9.6	1
	Peat water		9	9.3	1.03
	Median water table depth	m	-0.15	-0.19	1.27
Outlet DOC	Arithmetic mean concentration	mg L ⁻¹	3	4.8	1.6
	Average flow weighted concentration	mg L ⁻¹	3	5.2	1.73
	Average export	g 30min ⁻¹	74.5	Xx?	0.65
	Total export	g	330.7	214.6	0.65
Outlet POC	Arithmetic mean concentration	mg L ⁻¹	0.2	0,1	0.5
	Average flow weighted concentration	mg L ⁻¹	0.3	0.2	0.67
	Average export	g 30min ⁻¹	6.9	1.8	0.26
	Total export	kg	30.6	7.8	0.25

Flow weighted DOC concentration was stronger in 2019 just after the burning than one year before. While burning might have an effect on this increase in concentration, climatic variables could in fact largely explain these different concentrations. The winter of 2019 was much drier than that of 2018 as shown by the precipitation rate and the median level of the water table. Therefore, discharge at the peatland outlet was extremely low in 2019 compared to 2018, resulting in weaker organic matter exports as well. As the flowing water volume was lower, the DOC transferred from the peatland was less diluted and the DOC concentration increased in response to these dry climatic conditions.

As mentioned previously, the distribution between DOC concentrations was very different after the burning event (WMWt p-value<0.001), with a stronger peak of DOC concentration (Figure 65). However, water table variability was far more intense in 2019. This is probably due to a lower absolute level of the water table in 2019 which did not limit the water table increase during a rewetting phase. Significant water table increases favored DOC concentration leaching from the upper peat layers to the stream (Rosset et al., 2019a) and contributed to sustaining a high stream DOC concentration. Consequently, it is difficult to disentangle the effect of the burning event from the particular climatic conditions observed during these two periods. It concurs with the

observations by Davidson et al., (2019a) on the effects of a wildfire event on DOC concentration at a boreal peatland site which were difficult to assess since they were mainly overridden by climatic variations.

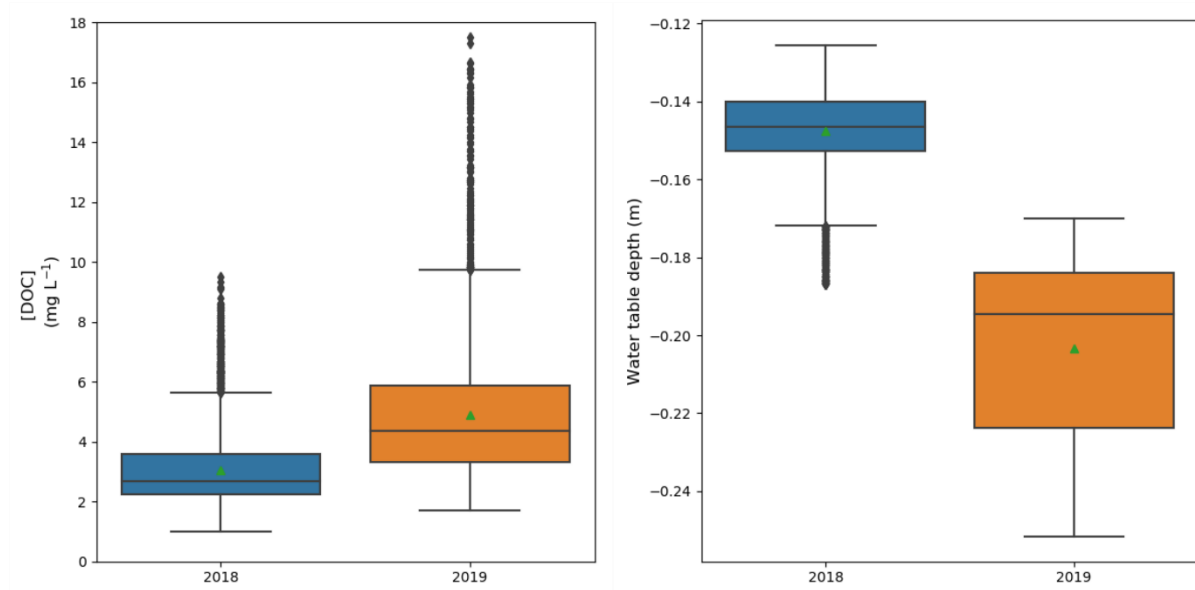


Figure 65 DOC concentration and water table distribution one year before and after the burning event in Ech

5.2.3.2.2 Quality of the exported DOM

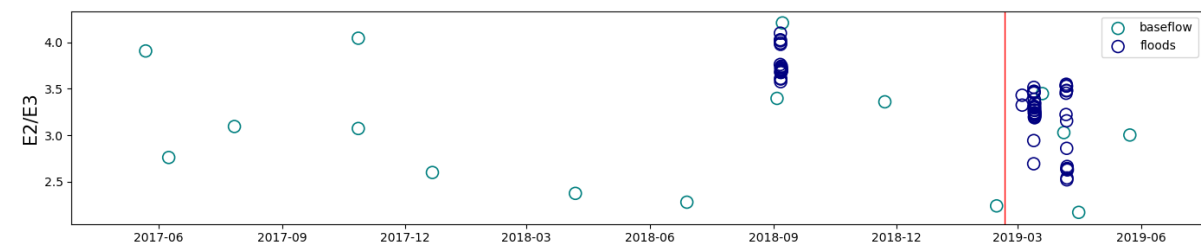


Figure 66 Timeline of the E2/E3 absorbance ratio at the outlet of the peatland of Ech

According to the time series and the distribution of the baseflow E2/E3 values, no significant differences (WTWt p-value=0.29) were observed between baseflow measurements before and after the prescribed fire. In contrast, the flood event E2/E3 ratios were significantly different (WTWt p-value<0.001) and lower after the prescribed burning event. It suggests that DOC exported after the fire event during flood is likely to be more aromatic and have a greater molecular weight, which is line with Davidson et al., (2019a and Olefeldt et al. (2013a) reporting similar peat porewater DOC composition evolution after wildfires on boreal peatlands. Vegetation considered as a fresh and low aromatic source of DOC has been removed by fire, leaving only high aromatic DOC to form the leachable DOC pool which is subsequently transferred to the stream.

However, the wide seasonal E2/E3 ratio variability observed for baseflow suggests that the difference observed for flood events could also be a simple seasonal pattern. Indeed, pre-fire flood was monitored at the end of summer while post-fire floods were monitored at the end of winter. DOC aromaticity at the peatland outlet was shown to vary during the year depending on the vegetation growth at the peatland surface (Leach et al., 2016; Strack et al., 2015; Zheng et al., 2018). Therefore, it is difficult to attribute this decrease in E2/E3 ratio to the fire event alone,

particularly in view of the low intensity and the restricted area of the fire on the site of Ech. The previous prescribed fire took place only two months before the start of the monitoring (April 2017), meaning that fire events at this peatland had a two-year rotation. Higher baseflow values observed during the early summer 2017 and 2019 compared to the early summer 2018 were possibly a result of the fire which boosted vegetation growth at the peatland surface. This would mean that DOC leached during these periods originated from a weakly aromatic and fast recovering vegetation whose contribution to DOC declined in the year without fire.

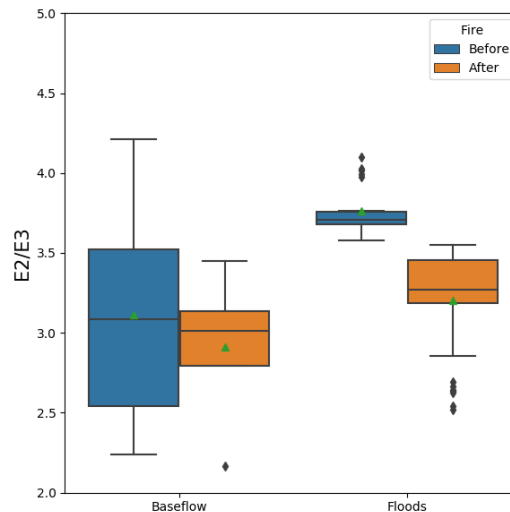


Figure 67 E2/E3 absorbance ratio distribution during floods and baseflow at the outlet of the peatland of Ech before and after the prescribed fire.

5.3 CONCLUSION

According to the comparison method, a slight increase in discharge occurred in Bernadouze after the logging operations. In parallel, an increase in the water table in peripheral peatland areas was observed and is supported by shorter recession times and a decreasing aromaticity of DOM exported during baseflow. During the same period DOC export increased contrary to POC exports. Referring to the conceptual framework, discharge increase enhanced more DOC transfer than water table slow DOC production. However, in Bernadouze, according to the annual data reported in section 3.2, climatic variability seems to explain DOC export variability at the outlet of the peatlands far more efficiently than anthropogenic disturbance. Indeed, the median water table level did not increase just after the logging operation in Bernadouze since the water table remained relatively stable between 2016 and 2017 and finally increased in the very wet year 2018. DOC exports exhibited a similar evolution: they were the weakest in 2017 and doubled the year after. All these observations reduce the potential impact that forest logging could have had on the water table and DOC export. This concurs with the observation of Ryder et al. (2014) who did not integrate forest clearing as a significant driver of DOC concentration and export at the outlet of an Irish peatland.

In Ech, no clear shift in DOC concentration was observed after the burning event and DOM quality was found to be more aromatic only during flood events. The frequency of burning events and the limited comparison period prevent any fine-grained assessment of the influence of burning on OM export at the outlet of the peatland.

Finally, no clear impacts on DOC and POC export could be directly related to the anthropogenic activities observed in these mountainous catchments. The climatic variability at both sites and the blurred initial conditions in Ech, make it difficult to achieve a relevant assessment of anthropogenic influence. Potentially, the effect of these activities was weak and not perceptible due to the low intensity of the practices considered (selective logging vs clear harvesting / prescribed surface burning vs deep peat burning). Our methodological approaches need to be improved using mesocosms, constrained plot studies or models to disentangle climatic and anthropogenic influences on OM exports at the outlet of these mountainous peatlands.

Chapitre 6
Synthèse mondiale des exports de
carbone organique dissous à l'exutoire
des tourbières
Mécanismes de contrôles globaux en conditions
naturelles et anthropisées

STRUCTURE

Ce chapitre traite de l'influence des activités anthropiques locales sur les flux de COD à l'exutoire des tourbières à partir de données globales collectées dans la littérature. Ecrit sous la forme d'un court manuscrit, il est convenu de soumettre cet article dans une revue scientifique à la suite de ces travaux de thèse.

RESUME

Dans les premiers chapitres de cette thèse, la forte variabilité climatique des zones de montagnes a pu bénéficier à la détermination des facteurs régissant naturellement les exports de DOC à l'exutoire des tourbières (Chapitre 3 et 4). Cependant cette variabilité a pu potentiellement masquer l'influence des activités anthropiques locales sur ces mêmes exports (chapitre 5). Par conséquent, l'objectif de ce chapitre est d'étendre l'analyse des exports de DOC à une large échelle spatiale afin de répertorier les grands facteurs de contrôle, notamment l'impact des activités humaines locales, régissant les exports de DOC à l'exutoire des tourbières.

En s'appuyant sur une vaste revue bibliographique, 56 flux spécifiques moyens de DOC issus de bassins versants majoritairement couverts de tourbe ont pu être répertoriés. Situés sous diverses latitudes, chaque bassin versant est caractérisé par un ensemble de variables explicatives : climatiques (précipitation, température), topographiques (altitude, proportion de tourbe) et anthropiques (naturel ou perturbé) utiles à la formation de modèles linéaires multiples décrivant la variabilité spatiale des exports de DOC.

Le flux moyen de DOC des tourbières est estimé à $29.7 \text{ g C m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$. Hormis sous climat tropical, les tourbières boréales, tempérées et de montagne exportent du DOC dans des gammes significativement identiques. Finalement, l'influence des activités anthropiques locales est révélée par l'observation de flux de DOC 30 % supérieurs dans des bassins versants impactés comparé aux zones considérées comme intactes. De manière générale et pour les sites non-impactés par les activités humaines, la température apparaît comme le facteur principal contrôlant la variabilité des exports de DOC à l'exutoire des tourbières. Seulement, les tourbières impactées par des activités anthropiques montrent une plus forte sensibilité aux variations hydrologiques et de surcroît elles exportent davantage de DOC en moyenne. Ainsi, à l'échelle globale, les activités anthropiques locales semblent significativement influencer les flux latéraux de carbone dans les tourbières.

La qualité des modèles est toutefois discutée du fait qu'ils soient établis sur un recueil de données non représentatif de l'ensemble des tourbières du globe et hétérogène d'un point de vue méthodologique. La distribution des flux sur un planisphère révèle une sur-représentativité des tourbières du Nord de l'Europe au détriment de zones pourtant riches en tourbières comme l'Amazonie, ou la Sibérie mais où aucune estimation d'export de DOC n'a pu être répertoriée. Ce déficit de données incite à l'extension des travaux de recherche dans ces régions du globe. Pour cela un cadre méthodologique, initié dans ce chapitre, doit être respecté afin d'éviter des modèles clairement représentatifs des mécanismes régissant les flux de DOC. Etant donné l'influence positive des activités anthropiques locales sur les flux de DOC, ce cadre méthodologique doit dans la mesure du possible, prendre en considération : la nature, la fréquence et l'intensité des activités répertoriées.

6.1 IMPACT OF LOCAL HUMAN ACTIVITIES ON DISSOLVED ORGANIC CARBON EXPORT FROM PEATLANDS – A GLOBAL REVIEW

6.1.1 INTRODUCTION

Peatlands have been recently recognized by the United Nations as a major soil carbon pool of great interest for atmospheric carbon sequestration and mitigation of the ongoing climate change (UNEP Assembly, 2019). However, having accumulated carbon for many millennia (Holden, 2005), peatlands need to be carefully investigated in order to define their current ability to sequester carbon. Climatic discrepancies and direct anthropogenic impacts may modify the carbon balance of peatlands, switching peatlands from being carbon sinks to carbon sources (Joosten, 2009). The carbon balance of peatlands takes into account not only atmospheric gaseous exchanges but also aquatic carbon exports, mainly composed of dissolved organic carbon (DOC). The latter were shown to be critical for the whole carbon sequestration rates of peatlands (Dinsmore et al., 2013; Nilsson et al., 2008; Roulet et al., 2007). Partially mineralized through inland waters, DOC exported from peatland has several side effects on downstream water chemistry, influencing the food web chain and/or conveying potentially harmful elements.

In this study we aimed at (1) giving a global overview of DOC export from peatlands, (2) isolating the main drivers, including human pressure, explaining DOC export variability at the global scale, (3) defining the first steps of a DOC export monitoring framework which would allow peatland scientists to assess complete carbon balances and understand the real sequestration rate of peatlands.

6.1.2 METHODOLOGY

6.1.2.1 DATABASE COMPILATION

A literature review was conducted to compile DOC exports from peatland at the plot and catchment scale. The Web of Science database was queried using the following search strings: “DOC” and “export” and “peatland”. Publications were selected only if they reported annual DOC exports ($\text{g C m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$) or provided sufficient data to calculate them. DOC exports from permafrost sites and model estimates were excluded from this search. Additional publications were added to the database based on the authors' knowledge.

Mean annual temperatures, total annual precipitation, specific discharge, altitude of the peatland's outlet, surface proportion of peatland in the watershed and anthropogenic disturbances were compiled as explanatory variables using values found in the articles reporting DOC exports or those reported elsewhere for the same (or nearby) sites. When yearly values were detailed for a site, an average value was calculated over the whole measurement period, otherwise long term averages were compiled. Anthropogenic disturbances were binary assessed (True / False) and accounted for draining, burning, logging, and grazing activities that may have impacted DOC exports from the studied watersheds. Statistical analysis was conducted only on DOC exports referring to specific peatland areas or to watersheds having at least a 50% peatland land cover. Assuming that DOC is exported principally from peatlands, DOC exports were standardized to a

100% peatland covered watershed by dividing DOC exports by the surface proportion of peat in the watershed.

6.1.2.2 STATISTICAL ANALYSIS

Non-parametric Wilcoxon-Mann-Whitney (WMWt) and Kruskal-Wallis (KWt) tests were used to test the similarity of DOC export averages. Ordinary least squares multiple regression analyses (MLR) were performed to investigate relationships between DOC exports and the explanatory variables. Variables were log transformed if they did not follow a normal distribution. According to Dormann et al. (2013), when two explanatory variables had a Pearson correlation coefficient $|r| > 0.7$ only the one showing the highest correlation coefficient with DOC exports was selected in the MLR. The relative contribution of each variable in the MLR was assessed using hierarchical variance partitioning (Chevan and Sutherland, 1991).

6.1.3 RESULTS AND DISCUSSION

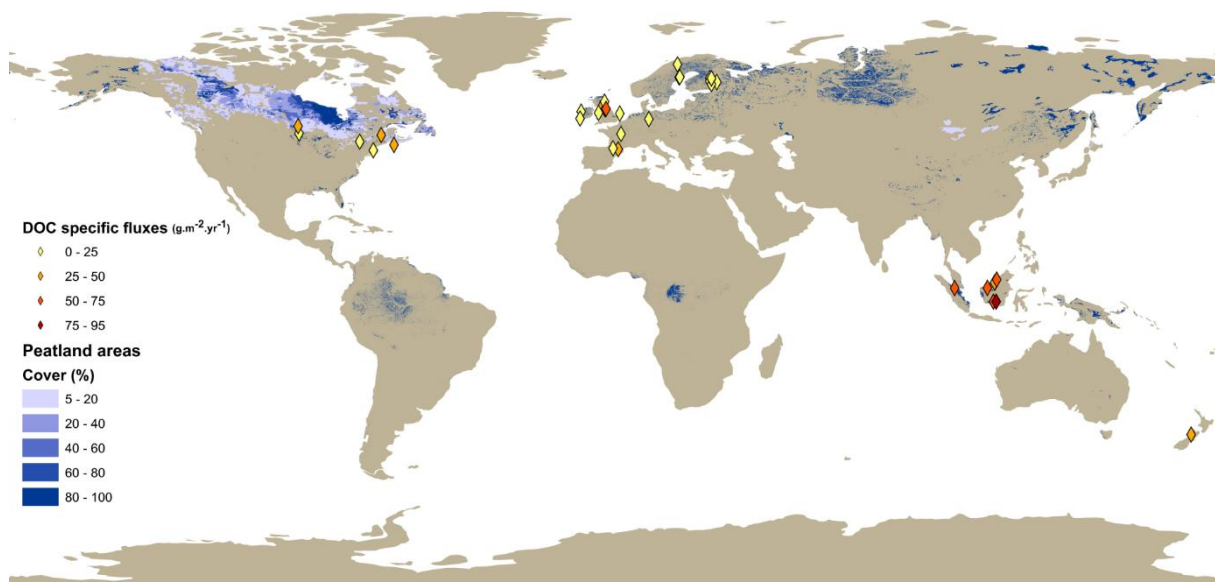


Figure 68 Global localization of the 54 sites where annual DOC exports have been reported for areas at least 50% covered by peatlands.

6.1.3.1 CLIMATIC VARIABILITY

Fifty-four estimates of annual DOC export from peatland sites were collected through this literature review. Average annual DOC exports reached 29.7 g C.m⁻² yr⁻¹ and estimates ranged between 6.8 and 94.7 g C.m⁻².yr⁻¹. The minimum of this range is slightly higher than other reviews reporting DOC exports and aquatic carbon fluxes from peatlands (Evans et al., 2016; Webb et al., 2018). This is mainly due to the fact that estimates were “scale transformed” to correspond to a 100 % peat covered watershed. As mentioned by Evans et al. (2016), DOC exports increase from high to low latitudes (Figure 68 & Figure 69), suggesting that temperature is the main predictor of DOC export variability from peatlands at the global scale. However, even if DOC exports from tropical peatlands were significantly higher than from the other biomes (KWt p-value <0.001), no statistical differences in the distribution of DOC export estimates were found between boreal, temperate and mountainous climates (KWt p-value =0.27).

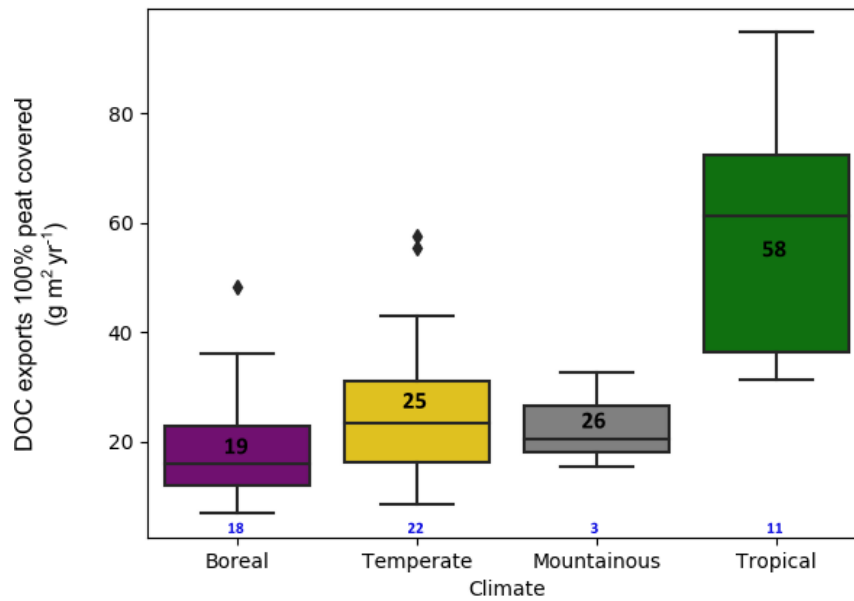


Figure 69 DOC export estimates distribution by biomes. The number of observations is reported under each boxplot in blue and the mean of DOC exports for each biome is reported in the respective boxplot.

The full dataset required to perform multiple linear regression analysis was only achieved at 41 peatland sites. Prior analysis, annual precipitation and outlet altitude were excluded from the list of predictors since they were strongly correlated with mean annual temperature (Pearson's correlation $r=0.98$ and $r=-0.83$). Both temperature and discharge were shown to be significant predictors of the DOC export model built on the complete dataset ($R^2=0.66$) (Tableau 21). At the global scale, DOC export variability was mainly controlled by temperature ($\sim 41\%$), confirming the latitudinal climatic gradient mentioned previously. Including discharge as a significant predictor, the model took into account DOC transfer processes occurring at peatland sites. This concurs with several plot scale studies explaining temporal DOC export variability from peatlands in terms of discharge variability (Köhler et al., 2008; Leach et al., 2016; Rosset et al., 2019b).

6.1.3.2 HUMAN IMPACT ON DOC EXPORTS

While Evans et al. (2016) reported a DOC export maximum around $60 \text{ g C m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ at natural sites, this study integrated higher estimates reaching $81 \text{ g C m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ from non-impacted tropical peatlands. Despite these high natural DOC exports, peatlands impacted by human activities showed much higher DOC exports compared to non-impacted sites, reaching an average of $33.3 \text{ g C m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$, which is significantly different (WMT $p\text{-value}=0.02$) from the average of natural sites ($25.0 \text{ g C m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$). Human activities influence DOC exports from peatlands principally by modifying their hydrological regime (Holden, 2005). In this review, 60% of the impacted sites had experienced drainage alterations. However, the impacts may differ depending on the type of activity (i.e. drainage vs grazing), their location (surrounding watershed vs peat surface) and their intensity (i.e. clear-cutting vs selective logging). Discharge measured at the outlet of peatland integrated these differences and consequently became an essential predictor (R^2 contribution 62%) to model DOC export variability at impacted peatland sites. This contrasts with non-impacted sites where temperature was a sufficient predictor to explain DOC export variability

between sites ($R^2=0.7$), integrating discharge differences in accordance with a latitudinal/temperature gradient.

Tableau 21 Multi linear regression (MLR) models explaining DOC exports from peatlands Adjusted R^2 of each model are given as the predictors and their associated coefficient, p-values and R^2 contribution

Response variable	Dataset	Number of observations	Adjusted R^2	Reduced models			
				Coefficients	Predictors	p-value	R^2 contribution
DOC exports (logarithm)	Complete dataset	54	0.66	0.59	Temperature	<0.001	0.41
				0.33	Discharge (logarithm)	0.005	0.25
	Not impacted	23	0.65	0.81	temperature	<0.001	0.56
				0.06	Discharge (logarithm)	0,75	0.09
	Impacted	31	0.83	0.33	Temperature	0.005	0.32
				0.67	Discharge (logarithm)	<0.001	0.51

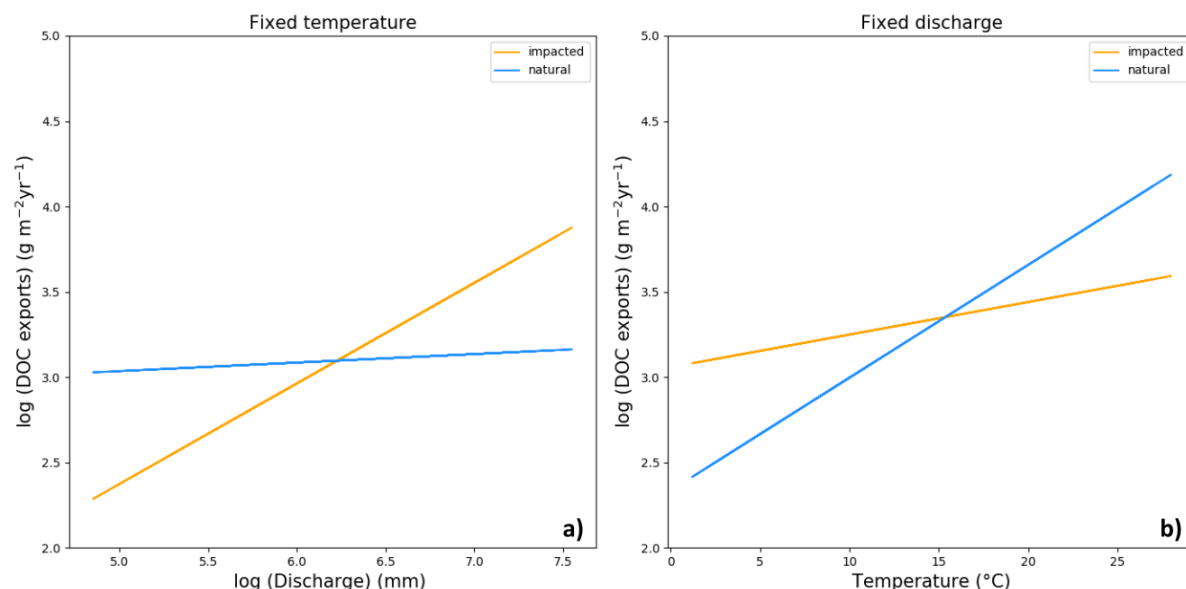


Figure 70 Partial linear models of the DOC exports from peatlands at the global scale depending on their degree of human disturbance. In graph a) temperature input in the model is fixed to the average annual temperature of the 41 plots considered. In graph b) discharge input in the model is fixed to the average of the logarithm of the discharge of the 41 plots. Note that the x and y axes of graph a) and the y axis on graph b) are logarithmic

These model differences suggested that global change may affect impacted and non-impacted peatlands differently in terms of DOC exports (Figure 70). At a given temperature rise, non-impacted peatlands may react far more strongly compared to impacted peatlands whereas reversal behavior can be expected for a discharge modification. Given that climate change is a combination of both precipitation and temperature change, future DOC exports are difficult to assess especially since climate change depends on extensive retroactive processes. However, it is obvious that every land cover disturbance enhancing discharge at the outlet of peatlands will dramatically increase DOC exports. Strong international commitment and policy efforts are

needed to manage practices and restoration efforts at local and global scale to mitigate any positive hydrological offsets at peatland sites.

6.1.3.3 ANTHROPOGENIC AND DOC REPRESENTATIVENESS BIAS

The majority of DOC exports from peatlands collected in this review were reported from impacted sites (31 vs 23) and were published after 2005. Research interest in DOC exports from peatlands is not recent (the first estimates date from the mid-1980s) but is particularly high where peatlands could have been impacted. In this study, peatlands were binary classified as impacted or not impacted following the descriptive information found in each publication. The listed human impacts referred to contemporary activities occurring at most two decades before the DOC export estimations. However, as they are part of the environment, humans have always directly or indirectly impacted the natural functioning of ecological systems such as peatlands. Several paleo-ecological studies have reported grazing, logging or burning activities at peatland sites or the associated watershed for many millennia (Rius et al., 2012; Sjögren et al., 2007). Hence, it is possible that the peatlands considered here as non-impacted may have been subject to unreferenced current or past human activities that still influence DOC exports nowadays. Further work should consist in ordering and classifying listed impacts by date and/or intensity to refine global trends. Currently, DOC export measurements for impacted peatlands are currently too few and not similarly detailed from one site to another to establish a relevant statistical model about a specific human activity.

Across the 54 peatland sites reported in this review, Northern high latitudes and especially European ones were by far the most frequently investigated regions regarding DOC export. Concerning tropical peatlands, only DOC export estimates from South East Asia could be collected. No annual estimates were found for large peatland areas such as Siberia, the Congo basin, Patagonia and Amazonia (Figure 68). This calls into question the relevance of previous global DOC export models since they integrated only a small portion of the world-wide peatland panel and secondly because DOC export estimates were not uniformly distributed along a climatic gradient (Figure 69). The patchy distribution of field measurements has already been reported as an important issue in understanding environmental processes at a large geographical scale (Metcalf et al., 2018; Rocchini et al., 2011; Stropp et al., 2016). By mapping DOC exports at the global scale, the current review aimed at raising the awareness of the peatland scientific community for the need to report DOC exports from different regions across the globe. A first step would consist in initiating DOC export measurements at sites where GHG fluxes have already been assessed in order to complete peatland carbon balances at different latitudinal plots (Veber et al., 2018). Then, new projects should be conducted in mountains (Hribljan et al., 2015) or tropical Amazonian and African peatlands (Dargie et al., 2017; Lähteenoja et al., 2009) to reduce the lack of knowledge about the carbon cycle in these regions where ongoing global change (climatic + anthropic) is particularly pronounced (Beniston, 2006; Dargie et al., 2017).

6.1.3.4 RECOMMENDATIONS FOR DOC EXPORT ASSESSMENTS

The first estimates of annual DOC exports from peatlands were reported in the 1980s (McKnight et al., 1985; Moore, 1989; Urban et al., 1989). Even if export calculations have not changed (Hope et al., 1997; Walling and Webb, 1985) since that period, methodological improvements such as the deployment of in situ high frequency optical sensors (Rosset et al., 2019b; Worrall et al., 2003) have made it possible to drastically refine DOC export assessments at the yearly scale, especially

accounting for short but intense export periods. Depending on the listed studies, DOC filtrations were performed at different thresholds, ranging from 0.22 to 0.7 μm while DOC was even sometimes just derived from TOC measurements (Kortelainen et al., 2006; Leach et al., 2016). Even if a normalized filter size is recommended, such as for instance 0.22 μm to eliminate any bacterial DOC processing, Denis et al. (2017) reported no significant differences between DOC concentrations measured at different pore sizes, confirming the homogeneity of DOC exports listed in this study.

The majority of DOC export estimates found in the literature were reported for entire watersheds and did not assess the specific contribution of peatland areas. In most cases, DOC export estimates were associated to a percentage of peatland land cover in the watershed, which enables us to roughly model a 100% peatland specific contribution (c.f. methodology). However, these estimates are subject to great uncertainty given that non peatland landscape elements can contribute to a greater or lesser degree to DOC exports (Ågren et al., 2014; Laudon et al., 2011). Therefore, relevant DOC concentration and discharge monitoring has to be performed at locations closer to the outlet of peatlands. In the case of upstream hydrological connectivity (i.e. fen sites), at least a second monitoring needs to be performed at the main inlet of peatlands in order to disentangle the peatland DOC export contribution from that of the rest of the watershed (Olefeldt et al., 2013b; Rosset et al., 2019b; Urban et al., 1989). Such peatland monitoring requires significant material and financial resources, partly explaining the patchy representativeness of DOC export estimates around the world. However, such a methodological framework is needed to properly estimate the specific DOC export from peatlands, allowing comparison between sites and better model definition.

6.1.4 CONCLUSION

DOC export is a key component of the peatland carbon balance, and exhibits a great variability along latitudinal and climatic gradients. Temperature and specific discharge have been shown to be strong predictors of DOC export variability at the global scale, especially for sites impacted by human activities. However, the models referred to in this study rely on a poor spatial representativeness and methodological uniformity, suggesting that DOC export measurements have to be performed more intensively and over unassessed peatland areas to conduct relevant modelling. These recommendations seem essential to verify the carbon sequestration ability of peatlands in this period of global climate change.

Chapitre 7

Discussion générale

7.1 METHODES : CONTRAINTES, AVANCEES ET PERSPECTIVES

7.1.1 CONTRAINTES MONTAGNARDES

Rudesse du climat, reliefs escarpés, éloignement et accessibilité hivernale, sont autant de contraintes montagnardes qui expliquent la faible représentativité des tourbières de montagne dans la littérature (cf. Chapitre 6). Dans le cadre de cette thèse, la forte densité du réseau routier ariègeois et haut pyrénéen a grandement facilité l'accessibilité et l'instrumentation des deux tourbières étudiées. Toutefois, lors d'événements climatiques extrêmes : orage, gel, forte chute de neige, plusieurs capteurs ont été endommagés et/ou ont subi des ruptures d'alimentations électriques (cf. Chapitre 2.2.5), ce qui a limité, l'acquisition continue des mesures, nécessité la mise en place de méthode de « gap-filling » et par conséquent restreint la justesse des estimations de flux aux exutoires.

Contrairement aux grands bassins versants majoritairement tourbeux des hautes latitudes, le relief montagnard réduit drastiquement la couverture paysagère des tourbières. Cette faible couverture paysagère est à l'origine des faibles concentrations de COD observées à l'exutoire des tourbières de montagne (extrait du chapitre 4 moyenne arithmétique de concentration de COD à Bernadouze= $1.8 \pm 1.2 \text{ mg L}^{-1}$ et à Ech= $6.7 \pm 4.9 \text{ mg L}^{-1}$) comparées aux tourbières de plaine boréales (i.e. Canada, Mer Bleue= $47.5 \pm 12.6 \text{ mg L}^{-1}$ (Roulet et al., 2007)) ou tempérées (i.e. Ecosse, Brocky Burn= 18.3 mg L^{-1} (Dawson et al., 2004)) plus étendues. Les composés organiques issus des tourbières de montagne sont dilués dans des masses d'eau moins concentrées provenant des unités paysagères environnantes non-tourbeuses. Dans ce contexte, il devient nécessaire d'étudier chaque unité paysagère (Laudon et al., 2011) du bassin versant pour en estimer les flux aquatiques spécifiques. Pour ce faire, à moindre altitude, plusieurs études ont déjà eu recours à des dispositifs d'instrumentation placés en entrée et en sortie des unités tourbeuses (Olefeldt and Roulet, 2012; Urban et al., 1989). Sur le même principe, les travaux de cette thèse ont répondu à cette contrainte de couverture paysagère en disposant deux sondes à haute fréquence en amont et à l'exutoire de la tourbière de Bernadouze et en vérifiant les faibles concentrations de COD en amont de la tourbière du col d'Ech. Outre le calcul d'un flux spécifique, ce dispositif a permis de cibler la contribution majoritaire (entre 63 et 83%) des tourbières aux apports de COD dans les hydro-systèmes de montagne.

Dans un contexte montagnard empreint de discontinuités géologiques (karsts, fractures), la définition exacte des bassins versants hydrologiques représente une contrainte méthodologique supplémentaire pouvant influencer l'estimation des flux biogéochimiques. Cette contrainte est abordée dans le chapitre 3.1 dans lequel les estimations de flux spécifiques à Bernadouze sont mentionnées selon un intervalle décrivant la variabilité de l'aire contributrice ; cette dernière dépend des pertes hydrologiques considérées dans le système karstique du massif du Mont Ceint. Par la suite (cf. Chapitre 3.2 & 6), ces pertes sont considérées au minimum de leur valeurs potentielles (intégration du sous bassin versant n°2 dans le calcul de flux) et les valeurs basses des intervalles sont référencées de manière conservative. Il est important de noter l'étendue des intervalles dans lesquels la réelle valeur des flux peut évoluer du fait de ces discontinuités hydrogéologiques (i.e. $8.2 \text{ g m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ en 2018), bien supérieures aux incertitudes liées aux mesures ($\pm 1.9 \text{ g m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ en 2018). Dans le bassin versant de Bernadouze les traçages à la fluorescéine ont tout de même permis de mettre en évidence un lien hydrogéologique entre les pertes en amont

de la tourbière et les sources dominant le pont du Tartaras. En faisant appel à des traceurs isotopiques (Bakalowicz et al., 1974; Binet et al., 2017, p.20; Lee and Krothe, 2001) ainsi qu'à des méthodes de traitement du signal sur des chroniques issues des systèmes karstiques (Labat and Mangin, 2015), il est envisageable de déterminer la répartition des flux hydrologiques entre la surface et le milieu souterrain; de telles données réduiraient considérablement nos incertitudes sur le flux spécifique de la tourbière.

7.1.2 HAUTE FREQUENCE

Depuis le début du XXI^e siècle, la connaissance des mécanismes hydro-chimiques régissant les eaux de surface a grandement évolué via l'apport des mesures à haute fréquence (Bowes et al., 2009; Skeffington et al., 2015). Les avancées technologiques ont rendu possible des mesures hydrologiques, biogéochimiques et biologiques synchrones, in situ et à des pas de temps inférieurs à l'heure. Les données ainsi collectées permettent d'identifier plus justement les processus de mobilisation et de transport de nutriments ainsi que d'améliorer leur quantification (Rode et al., 2016). L'emploi de la haute fréquence permet notamment de révéler les périodes courtes mais très intenses (« Hot moments » en anglais) qui caractérisent l'activité biogéochimique des eaux de surface (McClain et al., 2003). Dans le cadre de cette thèse, les mesures à haute fréquence de COD, de COP et de débit se sont avérées essentielles dans la quantification des flux à l'exutoire des tourbières étudiées. Le climat et le relief montagnard génèrent des réponses hydrologiques et biogéochimiques soudaines (crues~30 heures) non perceptibles aux fréquences de mesures hebdomadaires ou mensuelles précédemment employées pour évaluer des flux à l'exutoire des tourbières (Clark, 2005; Fraser et al., 2001b; Leach et al., 2016). En outre, en étant associées à des relevés haute fréquence de piézométrie, les mesures à haute fréquence de COD ont permis l'identification de nouveaux processus de transfert de matière organique à l'échelle événementielle (cf. Chapitre 4.1.4.3).

Il est bon de noter ici la stabilité et la durabilité des capteurs optiques haute fréquence, ayant demandé très peu de maintenance sur chaque site instrumenté. Ceci est bienvenu pour la diffusion de ces méthodologies sur d'autres sites d'études, notamment dans les zones plus isolées de montagne, des hautes latitudes ou des forêts tropicales. Aussi, l'emploi de capteurs de fDOM semble particulièrement bien adapté aux tourbières, au vu des concentrations importantes de COD et de la faible turbidité observé à leur exutoire et dans leurs eaux, de manière générale.

7.1.3 VARIABILITE TEMPORELLE DES CONCENTRATIONS DE COD

Ces dernières années, le déploiement de capteurs optiques à haute fréquence dans les cours d'eau a révélé une variabilité temporelle précédemment insoupçonnée de la concentration de COD (Saraceno et al., 2009; Strohmeier et al., 2013) et ce à différentes échelles temporelles (événementielle vs saisonnière) et spatiales (petit vs grand bassin versant) (Shultz et al., 2018). A ce jour, peu de travaux rapportent des relevés de concentration de COD à haute fréquence à l'exutoire des tourbières mais tous s'accordent sur l'observation d'une grande variabilité, non expliquée par les débits (Koehler et al., 2009; Tunaley et al., 2016). Par l'emploi d'un capteur de fDOM comme proxy du COD, Tunaley et al. (2018) explique que les variations journalières de concentration de COD sont contrôlées par la température de l'air. Par l'emploi d'un capteur d'absorbance à 400 nm comme proxy du COD, Worrall et al. (2002) explique que la variabilité de l'amplitude des pics de concentration de COD est fonction des concentrations initiales.

Dans cette thèse, les séries temporelles de fDOM révèlent la grande variabilité des concentrations de COD à l'exutoire de deux tourbières pyrénéennes. Suivant la méthode de séquençage de pics (cf. Chapitre 2.2.10), ce sont cette fois, la température de l'eau interstitielle des tourbières et les élévations de la nappe phréatique qui sont considérées comme les principaux paramètres de contrôle de la concentration de COD à l'exutoire des tourbières. Les résultats obtenus sur ces sites de montagne confirment l'influence de la température sur la variabilité saisonnière du COD (Billett et al., 2006; Clark, 2005; Laudon et al., 2004). Mais surtout grâce aux relevés piézométriques haute fréquence, ils soulignent l'importance des remontées de nappe dans le transfert du COD vers les hydro systèmes en aval des tourbières à l'échelle événementielle. Ce phénomène a déjà été présenté dans certaines études biogéochimiques de long terme sur les tourbières (Kalbitz et al., 2002; Strack et al., 2008) mais jamais vérifié à l'échelle événementielle par l'emploi de la haute fréquence.

Dans les unités tourbeuses caractérisées par de longs temps de récession (ex :Ech), l'utilisation de tels modèles doit toutefois être mesurée étant donné leur moindre qualité. Pour ces unités, la méthodologie de séquençage de pic peut être améliorée. En effet cette dernière est particulièrement adaptée à la série temporelle de Bernadouze, dans laquelle les niveaux de bases sont faibles et le ratio d'amplitudes important. Une évolution des paramètres discriminants () pourrait affiner le séquençage des événements à Ech et améliorer la qualité des modèles. La continuité des observations pourrait également permettre d'améliorer la représentativité statistique des modèles qui sont actuellement basés sur un nombre restreint de cycles saisonniers (4 à Bernadouze et 2 au Col d'Ech), ayant pu intégrer des périodes exceptionnelles (ex concentration de COD durant l'automne 2018 à Ech). Il en résulte qu'à ce jour, ces modèles statistiques de concentration de COD doivent être considérés pour leur stricte qualité exploratoire ; leur généralisation dépendra des futures réévaluations temporelles et spatiales, *via* leur application sur d'autres tourbières.

Aussi, étant donné la typologie ombrotrophe de la tourbière d'Ech (dépendant de la pluie), une collecte de données plus précise des précipitations pourrait mettre en avant de nouveaux mécanismes de mobilisation du COD. Suite aux nombreuses pannes de la station météorologique, les modèles de COD n'ont pu être constitués que sur la base de précipitations quotidiennes, en majorité modélisées (cf Chapitre 2.2.5) et par conséquent moins précises que les mesures in situ semi-horaires de COD. Lors de la sélection des variables, cette perte de précision affaiblit la significativité des précipitations qui peuvent être facilement exclues des modèles terminaux de concentration du COD. A Bernadouze, l'absence de mesure des précipitations en 2017 a également contraint à l'utilisation de données quotidiennes dans l'édition des modèles. Toutefois, étant donné la typologie minerotrophe de la tourbière (dépendant de la nappe phréatique), la qualité des modèles de COD semble moins souffrir de ce manque de précision dans les données de précipitations.

Peu importe l'échelle temporelle de variation (saisonnière ou événementielle), le chapitre 4 de cette thèse rend compte de mécanismes de contrôle de la concentration de COD communs à deux tourbières de typologies différentes (ombrotrophe vs minerotrophe) dans des contextes climatiques variables. Cette concordance des modèles laisse à supposer qu'ils puissent être étendus à davantage de tourbières. En tablant sur une amélioration des modèles et une calibration spécifique à chaque site, il paraît envisageable de déterminer la concentration de COD à l'exutoire d'une tourbière grâce à une simple sonde piézométrique enregistrant température et niveau de

nappe phréatique à haute fréquence. Les données piézométriques étant très communes dans la bibliographie, cela permettrait d'estimer des chroniques de concentrations historiques dans des bassins versants non-instrumentés, à l'image des modèles de ruissellements dans les bassins versants non jaugés. De tels travaux peuvent s'avérer utiles dans la nouvelle réglementation du marché du carbone.

7.1.4 ÉVALUATION DES CALIBRATIONS BIOGÉOCHIMIQUES

En employant les mesures de fDOM et de turbidité comme proxy respectivement du COD et du COP, cette thèse rend compte des plus longues séries temporelles haute fréquence, connues à ce jour, de concentration de carbone organique à l'exutoire de tourbières. Cependant, la perturbation des mesures *in situ* par obturation du chemin optique (encrassement de la sonde), les corrections non-spécifiques des mesures et la variabilité des analyses pour de faibles concentrations sont autant de sources d'incertitudes qu'il est nécessaire de considérer lors de l'édition des droites de calibrations des mesures optiques (cf. Chapitre 2.2.8.6).

Décrivant des pentes distinctes, les relations de calibrations aux exutoires révèlent des différences inter-sites dans la composition de la matière organique exportée. Ces différences peuvent dépendre de la sensibilité des capteurs mais aussi des types variés de végétation qui se développent sur les tourbières minérotrophes comparées aux tourbières ombrotrophes (Bengtsson and Törneman, 2004; Tfaily et al., 2013). Des différences de composition intra-site sont également observées aux exutoires puisqu'en fonction des événements et des saisons, les propriétés de fluorescence (cf. Chapitre 2.2.8.5) et d'absorbance (cf. Chapitre 5.2.3) de la matière organique varient. Worrall et al. (2007) rapporte des variations similaires sur des tourbières britanniques et les relie aux variations saisonnières de la couverture végétale. De son côté, Strack et al. (2008) observe des variations de qualité en fonction de la position de la nappe phréatique. Au sein d'un même complexe tourbeux, la végétation et la qualité de la matière organique accumulée varient en fonction des unités spatiales (surface et profondeur) considérées (Cocozza et al., 2003; Leach et al., 2016; Ritson et al., 2017). Ainsi, sur un même site, les différences de matière organique exportée à l'exutoire s'explique également par le degré de connexion hydrologique des différentes unités spatiales du complexe tourbeux (cf. Chapitre 4 Figure 46); ce degré varie en fonction des conditions hydrologiques (crues, basses eaux) et des propriétés hydrauliques des unités spatiale considérées.

En se basant sur un nombre important d'échantillons prélevés à la fois en périodes de basses eaux et lors d'évènements de crue, les calibrations de COD balayent toutefois une gamme représentative des variations biogéochimiques annuelles à l'exutoire des tourbières. De la sorte, elles intègrent la variabilité intra-site de composition de la matière organique, observée durant les crues et en fonction des saisons (cf. Chapitre 2.2.8.6 & Chapitre 5.2.3). Ainsi, malgré des incertitudes, les modèles linéaires de calibration fDOM vs COD restent des outils innovants et pertinents pour quantifier et établir des suivis haute fréquence de concentrations de COD à l'échelle annuelle et/ou pluriannuelle. Dans l'idée d'améliorer ce dispositif de mesure basé sur la fDOM, des mesures de fluorescence à différentes longueurs d'ondes pourraient être envisagées pour établir un suivi diversifié des composés organiques (Stedmon et al., 2003). Il serait également judicieux d'entreprendre des mesures *in situ* synchrones des spectres d'absorbance de la matière organique. Dans un premier temps, cela permettrait d'établir des corrections spécifiques d'effet de filtre interne sur les mesures de fluorescence. Dans un second temps, cela

permettrait de suivre en continu l'évolution de la composition de la matière organique exportée (aromaticité, poids moléculaire) via l'analyse à haute fréquence d'indicateurs tels que le ratio E2/E3 (cf Chapitre 5.2.3) ou le SUVA (Peacock et al., 2014; Weishaar et al., 2003). En associant ces indicateurs qualitatifs de la matière organique à des modèles de concentration de COD intégrant des temps de récession hydrologiques, il serait possible d'affiner la temporalité (événementielle, saisonnière) des transferts et la spatialisation des sources (en surface mais aussi selon la profondeur) de COD mobilisées de la tourbière vers l'exutoire, à l'image de ce qui a été proposé sur les systèmes karstiques (Quiers et al., 2014). En imaginant que chaque unité hydrologique d'un complexe tourbeux ait une signature moléculaire particulière, la composition de la matière organique deviendrait un marqueur supplémentaire à intégrer dans une analyse de variabilité de concentration de COD à l'exutoire de ces tourbières pyrénéennes (End Member Mixing Analysis en anglais (Christophersen et al., 1990).

Développé principalement pour la quantification du COD, l'échantillonnage des épisodes de crues au pas de temps horaire n'a pas permis d'établir des modèles de calibration aussi performants pour le COP que pour le COD. A l'exutoire de ces deux tourbières de montagne, les événements de forte turbidité, brefs et soudains, sont intervenus en début de crue et très peu d'échantillons ont pu être collectés afin de les caractériser. La variabilité et le nombre restreint d'observations limitent ainsi l'édition ou la qualité des modèles de calibration de COP ; ces derniers intègrent par conséquent un fort degré d'incertitude. En s'inspirant des travaux de Jeong et al. (2012) menés dans un bassin versant de montagne coréen, il serait possible d'améliorer la qualité des modèles de COP en s'appuyant sur des fréquences d'échantillonnage plus élevées (ex=5min). Ces nouveaux modèles permettraient d'estimer la contribution en COP de chaque unité paysagère et d'établir le flux spécifique de COP de la tourbière de la même façon que pour le COD.

7.1.5 ÉVALUATION DES MODELES HYDROLOGIQUES

Suite à la mise en place d'un suivi hydro-chimique haute fréquence sur les tourbières d'Ech et de Bernadouze, un constat s'impose : l'hydrologie est le principal mécanisme abiotique contrôlant les exports de carbone aquatique à l'exutoire des tourbières de montagne (cf. Chapitre 3.2). A l'instar de plusieurs sites de plaines que cela soit sous climat boréal (Köhler et al., 2008; Leach et al., 2016), tempéré (Clark et al., 2007; Koehler et al., 2009) ou tropical (Hoyt et al., 2019; Moore et al., 2013) la quantité de matière organique exportée vers les hydrosystèmes est fortement liée au débit qui pénètre dans la tourbe et que l'on évalue à l'exutoire des tourbières (cf. Chapitre 3 et Chapitre 6).

Dans ce contexte, la qualité des estimations de flux repose grandement sur la qualité des relevés hydrologiques. Durant ces travaux de thèse, l'édition des courbes de tarage a demandé un travail de terrain et de modélisation conséquent qui n'ôte pas de forts biais potentiels dans les estimations des débits élevés, ces derniers n'ayant pu être que rarement observés. L'évolution morphologique des seuils de mesure soumis à des processus d'érosion, le débordement du cours d'eau hors de son lit ou sa canalisation dans le manteau neigeux en hiver sont autant de particularités hydrologiques montagnardes qui peuvent influencer sur la justesse des données de débit modélisées. Par conséquent ces phénomènes incitent à la prise en compte de larges incertitudes dans le calcul de flux à l'exutoire des petits bassins versants (Ågren et al., 2007) et des tourbières en général (Cook et al., 2018).

En ce qui concerne les crues (Chapitre 3.1.4.2), leur définition temporelle est spécifique d'une dynamique hydrologique précise basée sur un gradient de débit comme point de départ, et la fin des flux de sous-surface comme point terminal. De la sorte, les crues ne sont pas séparées selon un seuil de coupure absolu dans les séries temporelles, si bien que de forts débits peuvent être répertoriés en basses eaux et inversement. L'objectif premier de cette sélection est de mettre en avant la dynamique événementielle qui est à l'origine des variations biogéochimiques contrastées à l'exutoire des tourbières de montagne. Cette définition de crue reste arbitraire et il convient de modérer les comparaisons avec d'autres chiffres issus de la littérature puisque ces derniers s'appuient souvent sur les déciles supérieurs de débit pour définir les crues (Broder and Biester, 2015; Koehler et al., 2009). De manière générale ces rapports renseignent sur les tendances d'export et sensibilisent sur le besoin de considérer scrupuleusement les périodes hydrologiques intenses (« Hot moments » (McClain et al., 2003)) de chaque bassin versant pour quantifier au mieux les exports.

En collectant les niveaux piézométriques à haute fréquence, ces travaux de thèse ont permis d'appliquer sur les tourbières un outil simple de caractérisation des écoulements : les temps de récession (cf. Chapitre 4.1.3.3), établis suite à la définition de courbes principales de récession (Posavec et al., 2017). Ainsi, chaque tourbière peut faire l'objet d'une décomposition en plusieurs sous-unités hydrologiques, relative à la distribution de piézomètres sur la tourbière. Simples à calculer, les temps de récession permettent de rapidement apprécier l'homogénéité ou non des écoulements dans un complexe tourbeux ainsi que les relations des unités hydrologiques avec les hydrosystèmes environnants (nappe, ruisseau). Ils peuvent également intégrer les modèles de variabilité saisonnière et événementielle des concentrations de COD aux exutoires (cf. Chapitre 4.1.4.3). Utilisé dans cette thèse à la fois comme proxy de la porosité et de la conductivité hydraulique de la tourbe, il reste toutefois nécessaire d'établir de claires relations entre cet outil et les grandeurs physiques précédemment citées. De surcroît, les courbes de récession restent fortement influencées par les événements extrêmes et évoluent dans le temps (cf. Chapitre 5.2.3). Sachant que la perméabilité et la porosité diminuent en fonction de la profondeur le long des horizons de tourbe (Clymo and Fogg, 1984; Ingram, 1978), il semble intéressant d'apprécier les évolutions des temps de récession sur des périodes spécifiques du cycle hydrologique (été, hiver) au cours desquelles les écoulements n'ont pas lieu à la même profondeur.

D'un point de vue hydrologique, la classification des tourbières s'est jusqu'à présent restreinte à un concept binaire séparant système ombrotrophe et minérotrophe en fonction de leur type d'alimentation (cf. Chapitre 1.2). L'utilisation du temps de récession dans les tourbières est une piste à explorer pour faire évoluer ce concept puisqu'elle permet d'apprécier la connexion d'un système aux apports du bassin versant selon un critère quantifiable.

7.2 EXPORT DE MATIERE ORGANIQUE DES TOURBIERES DE MONTAGNE

7.2.1 SIMILARITES ET DIVERGENCES AVEC LES TOURBIERES DE PLAINES

Après plus de quatre années de collecte de données à Bernadouze et deux à Ech, ce travail de thèse livre les premières quantifications de flux de carbone organique à l'exutoire de tourbières dans les Pyrénées. Ce travail dépasse le contexte pyrénéen puisqu'il complète les études très éparées sur le cycle du carbone dans les tourbières de montagne (Chen et al., 2014; Chimner et al., 2010; Hribljan et al., 2015).). Atteignant en moyenne $26,0 \pm 8,7 \text{ g m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ à Bernadouze et $20,4 \pm 2,3 \text{ g m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ à Ech, les flux de COD s'accordent avec le seul flux montagnard reporté dans la littérature par Broder and Biester (2015) dans une tourbière ombrotrophe située à 800 m dans le Harz (Allemagne) et estimé à $15.5 \pm 6.7 \text{ g m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$. De manière générale, les flux de COD issus de ces tourbières de montagne s'inscrivent dans la gamme observée pour les tourbières étendues des plaines boréales et tempérées (cf Chapitre 6.1.3.1 et Fraser et al. (2001b)). En atteignant de telles valeurs, les tourbières, malgré leur faible couverture paysagère (3% Bernadouze et 6% Ech), apparaissent comme les sources principales (entre 63 et 83% à Bernadouze) de carbone organique dans ces bassins versants de montagne. Enfin ces travaux rapportent la proportion majoritaire du COD (83% à Bernadouze et 87% à Ech) dans les exports de CO à l'exutoire des tourbières, ce qui s'accorde avec la majorité des ratios rapportés dans la littérature concernant les tourbières (Dinsmore et al., 2013; Nilsson et al., 2008).

Réglés au pas d'échantillonnage semi-horaire, les dispositifs d'instrumentation employés dans cette thèse ont permis d'isoler les dynamiques particulières (« éclairs ») des exports de matière organique à l'exutoire des tourbières de montagne. En intégrant ces événements intenses à l'échelle annuelle on démontre qu'environ la moitié des exports s'effectue durant les 10% du temps correspondant aux crues (Chapitre 3). Des rapports similaires sont reportés sur des sites de plaines tempérées (Clark et al., 2007; Koehler et al., 2009) ainsi que sur des sites montagnaux et boréaux (Broder and Biester, 2015; Laudon et al., 2004). Seule la répartition des exports dans le temps diffère entre ces sites : dans les zones tempérées les exports s'étalent continuellement sur l'ensemble de l'année tandis qu'en zone boréale, ils sont principalement concentrés dans la période de fonte des neiges. En zone montagnaise, les exports de COD respectent la forte variabilité des régimes pluvio-niveaux, soumis à l'intensité d'événements et périodes climatiques plus marqués qu'en plaine (orage, couverture neigeuse, fonte).

7.2.2 IMPLICATIONS DES EXPORTS DE CARBONE ORGANIQUE DANS LE BILAN CARBONE DES TOURBIERES DE MONTAGNE

Mis en relation avec les autres termes du bilan carbone des tourbières - principalement l'échange net de dioxyde de carbone de l'écosystème et les émanations de méthane - ces chiffres renseignent sur la capacité contemporaine des tourbières de montagne à séquestrer ou libérer du carbone. A ce jour, des mesures d'échanges atmosphériques (CO_2 et CH_4) ont été initiées sur la tourbière de Bernadouze mais encore aucun taux d'accumulation contemporain de carbone n'a pu être estimé sur des tourbières pyrénéennes. Lors d'analyse de carottes de tourbe dans les Andes, des taux d'accumulation variables ont été reportés pour des tourbières de montagne, s'échelonnant entre 26 et $50 \text{ g m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$. Toujours en zone montagnaise, des bilans d'accumulation très variables [-

140;+180] g m⁻² yr⁻¹ ont été recensés par mesure de flux dans des tourbières du Colorado (Chimner and Cooper, 2003). Ces dernières estimations, moyennées autour de 25 g m⁻² yr⁻¹, ne prennent toutefois pas en compte les exports latéraux de CO vers les eaux de surface. D'après ces chiffres, on imagine que ces exports de CO peuvent être déterminant dans l'équilibre du bilan carbone des tourbières de montagne étant donné la similarité de leur ordre de grandeur. A l'heure actuelle aucun bilan complet concernant une tourbière de montagne n'a été reporté dans la littérature et la grande variabilité de l'ensemble des flux (aquatiques, d'accumulation) ne permet pas de généraliser sur le rôle de puit ou de source de carbone atmosphérique rempli par ces écosystèmes. Cette évaluation est similaire aux bilans carbone très variables édités sur des tourbières de plaines (Dinsmore et al., 2013; Roulet et al., 2007) qui soulignent à la fois la variabilité et l'importance des flux de COD dans la séquestration du carbone par les tourbières.

Dans le futur, un complément méthodologique devrait cependant vérifier l'apport de COD par voie atmosphérique, élément qui n'a pas été considéré sur ces sites de montagnes et qui pourrait faire varier les précédentes estimations. En se basant sur une concentration moyenne de COD dans les précipitations continentales de 2 mg L⁻¹ (Willey et al., 2000) également rapportée par Camarero et al. (1999) sur un site pyrénéen, les apports atmosphérique de COD pourraient s'établir entre 2 et 4 g m⁻² yr⁻¹ sur les tourbières étudiées. Bien que ces apports atteignent des valeurs minimisant les flux spécifiques de COD, leur significativité est restreinte, demeurant en deçà des maximums d'incertitudes considérés.

7.2.3 INFLUENCE DES EXPORTS DE CARBONE ORGANIQUE EN AVAL DES TOURBIERES DE MONTAGNE

Du fait de la faible proportion de tourbières dans les bassins versants de montagne (Chimner et al., 2010; Hope et al., 1994), les eaux échantillonnées sur ces sites pyrénéens montrent de faibles concentrations de COD. Dans ce cas le COD n'engendre pas de problème pour le traitement de l'eau potable (par formation de dérivés toxiques comme les trihalométhanes)comme cela peut arriver dans des bassins versants majoritairement tourbeux (Ritson et al., 2014a). A terme et même s'ils ont été établis en milieu montagnard, les modèles de concentration de COD développés dans cette thèse pourraient être employés dans ces bassins versants riches en tourbe afin d'anticiper les périodes de pic de concentration et d'adapter la gestion du traitement de l'eau potable dans le temps.

Dans diverses chaînes de montagne à travers le monde, des mesures effectuées sur des carottes de tourbe révèlent un stockage important d'éléments traces métalliques (potentiellement nuisibles) dans les tourbières (De Vleeschouwer et al., 2014; Forel et al., 2010; Shotyky et al., 1998). Ces éléments ont été principalement déposés dans les bassins versants de montagne par voies atmosphériques (Camarero et al., 1998; Hansson et al., 2017; Kaste et al., 2003; Le Roux et al., 2016) suite à la succession historique de diverses activités anthropiques (exploitations minières, utilisation de l'essence plombée). Après lessivage, ruissellement et remobilisations anthropiques (pâturage, sylviculture) (Hansson et al., 2017), les ETM ont été accumulés dans les tourbières où ils ont créé de fortes liaisons chimiques avec la matière organique des sols saturés (Benedetti et al., 1996; Reuter and Perdue, 1977). Dans la littérature, plusieurs études rapportent les fortes corrélations entre concentration de COD et certains ETM (Al, Pb, As) dans l'eau interstitielle des tourbières (Tipping et al., 2002) mais aussi dans les ruisseaux drainant ces écosystèmes (Broder and Biester, 2017; Rothwell et al., 2007). Lors d'un stage de fin de master en 2018, Guillaume

Ferraro a pu mettre en évidence des corrélations significatives entre concentration de COD, nickel et arsenic sur la tourbière de Bernadouze en conditions de basses eaux et de crue, rejoignant ainsi les observations de Broder and Biester (2015) pour l'arsenic. En s'appuyant sur les séries temporelles de COD, il est désormais possible de reconstruire l'évolution temporelle à haute fréquence de certains ETM. Outre la définition de flux spécifiques, ces modèles peuvent renseigner sur le taux d'ETM transféré à l'aval des tourbières de montagne et améliorer la connaissance de la variabilité de qualité des eaux en tête de bassin versant ; cela peut être utile aux gestionnaires environnementaux au vu des effets des ETM sur la flore (Deniseger et al., 1986; Sprenger and McIntosh, 1989) et la faune (Monna et al., 2011; Paris et al., 2015) aquatique et la santé publique.

Après son transfert vers les eaux de surface, le carbone organique peut faire l'objet de processus de minéralisation, d'adsorption, de floculation, faisant varier sa concentration le long du continuum des eaux de surface (Battin et al., 2008; Dawson et al., 2004; Seybold and McGlynn, 2018; Tang et al., 2018), au même titre que des apports sous-terrains (Tiwari et al., 2014). En mélangeant des eaux provenant de sols minéraux de montagne avec des eaux drainant une tourbière, Jones et al. (2016) n'observe pas de variation de concentration de COD, contrairement au mélange effectué avec de l'eau salée ou riche en nutriments. Ces observations repousseraient la mise en place des processus de dégradation du CO en dehors des zones montagneuses là où la photo-dégradation des composés est plus aisée (Köhler et al., 2002). Cependant cette étude ne prend pas en compte le potentiel d'oxygénation de l'eau dans les remous et les ruptures de pentes caractéristique des ruisseaux de montagne (Ulseth et al., 2019), qui pourrait faciliter l'oxydation et la minéralisation du CO. Dans le contexte Pyrénéen, les faibles concentrations à l'exutoire des deux tourbières empêchent un suivi quantitatif et qualitatif du devenir de la matière organique dans un bassin versant élargi. Dans un bassin versant pentu et majoritairement tourbeux en Ecosse, Dawson et al. (2001, 2004) rapporte un intervalle de 12 à 18 % de minéralisation de DOC et une diminution de 55% de la concentration de POC le long d'un ruisseau de 2.7 km de long. Ces chiffres confirment l'existence des processus hydro-chimiques régissant les eaux de surface. Ces dernières doivent être considérées non pas comme de simples conduits mais bel et bien comme des éléments réactifs et contributeurs au cycle du carbone en général (Cole et al., 2007; Drake et al., 2017).

7.2.4 CONTRIBUTION DES TOURBIERES DANS LE TRANSFERT DE CARBONE ORGANIQUE VERS LES EAUX DE SURFACE

En compilant les données moyennes d'exports de COD des tourbières, estimées par régions climatiques au chapitre 6, et les superficies globales des tourbières rapportées par Leifeld and Menichetti, (2018), l'apport de COD des tourbières dans les eaux de surface atteindrait 112 ± 57 Gg de carbone (66% provenant des tourbières polaires-boréales, 30% des tourbières tropicales et 4% des tourbières tempérées). Cette estimation représente près de la moitié du flux de carbone organique dissous exporté par les eaux de surface vers les océans (~ 0.21 Pg pour le DOC) d'après les chiffres avancés par Meybeck, (1982) et Ludwig et al., (1996) récemment mis à jour (~ 0.24 Pg) par Li et al., (2017). Ce ratio ne prend pas en compte les processus potentiels de minéralisation et de sédimentation de la matière organique évoqués précédemment et intervenant le long du continuum aquatique continental. Dans le cas où les tourbières sont situées à proximité des côtes océaniques (Krachler et al., 2016) l'intensité de ces processus peut être minimisée. Le long de petites rivières indonésiennes (<60km) drainant majoritairement des tourbières, Martin et al.

(2018) observe des flux conservatifs de COD qu'il explique par des temps d'écoulement vers les estuaires plus courts que les processus de dégradation du COD intervenant dans ces eaux. Lorsque le linéaire hydrologique est plus important (>100 km), les processus de dégradation et de minéralisation font partie intégrante du fonctionnement des eaux de surface. Par exemple, dans le bassin versant britannique de la rivière Tee (818 km²/ 120km de long), Moody et al., (2013) révèle qu'entre 48 et 69 % du COD présent dans les eaux de surface serait perdu (minéralisé/sédimenté) avant l'embouchure. Dans les grands bassins versants tourbeux du sud est asiatique, Wit et al., (2015) estime que ces pertes atteignent en moyenne $53,3 \pm 6.5\%$. Ainsi, en supposant que ces proportions de pertes de COD soient généralisables à l'ensemble des eaux de surface, la contribution des tourbières aux flux de COD délivrés aux océans s'échelonnerait autour de $19 \pm 5\%$, proportion bien supérieure aux 3% de couverture continentale

A notre connaissance, aucune estimation d'export de carbone organique terrestre entrant dans les eaux de surface (Cole et al., 2007) ne permet d'en discuter la contribution spécifique des tourbières. Etant donné que la dégradation de la matière organique dépend de sa composition, comme cela est observé dans les tourbières selon la végétation d'origine (Chasar et al., 2000a), il est supposé que certaines sources délivrent de la matière organique plus persistante le long des eaux de surface. Ainsi dans le futur, des études complémentaires restent à mener afin de déterminer plus précisément les exports de COD des tourbières (cf. chapitre 6.1.3.4), mais aussi afin de déterminer l'évolution des exports allochtones le long du continuum des eaux de surface. Ces deux axes de recherche permettraient d'estimer la contribution organique entrante des flux de carbone dans les eaux de surface et d'estimer plus précisément le rôle des écosystèmes continentaux sources (ex : tourbières) dans les processus biogéochimiques en aval et dans les océans.

7.3 INFLUENCES ANTHROPIQUES SUR LES EXPORTS DE CARBONE ORGANIQUE

7.3.1 SPECIFICITES DES INFLUENCES ANTHROPIQUES LOCALES

Un des objectifs annoncés dans cette thèse était d'observer l'influence que des pratiques anthropiques exercées dans un bassin versant de montagne pouvaient avoir sur les flux de matière organique à l'exutoire des tourbières. Dans un premier temps, le travail de conceptualisation a permis de cibler les paramètres les plus aptes à subir des modifications et donc à influencer les exports. Le second temps de vérification sur cas d'étude n'a toutefois pas permis d'identifier d'effets majeurs suite à la coupe forestière ou au brulis de surface. En effet les variations de quantité et de composition des exports ainsi que celles des paramètres de contrôle (niveau de nappe phréatique, débit à l'exutoire) semblent davantage corrélées aux variations climatiques observées sur les sites d'études (cf. Chapitre 3.2). Cependant, les méthodes d'analyses par comparaison temporelle utilisées dans ces travaux restent limitées en terme de données et de conditions initiales (cf. Chapitre 5.3). Dans le futur, d'autres outils expérimentaux (ex : expérience sur placette ou modélisation par analyse du signal) pourraient être employés (Dey and Mishra, 2017) pour séparer l'influence anthropique locale de la variabilité climatique sur les exports de matière organique. Cependant, ces techniques nécessitent une organisation méthodologique conséquente pour comparer plusieurs sites expérimentaux en parallèle ou obtenir un historique de mesures pré-perturbation plus dense et continu, en vue de former des modèles.

Distinguer l'influence climatique des influences anthropiques locales est une problématique récurrente des études environnementales (Arnaud et al., 2016; Pringle, 2019; Rosenzweig et al., 2008). Dans le contexte actuel des changements globaux, les résultats issus de telles études, qu'elles soient globales (Bongaarts, 2019) ou régionales (Lopez-Moreno et al., 2006; Sun et al., 2005), sont souvent attendus par les décideurs politiques pour déterminer leurs actions d'adaptation ou de mitigation. Pour les deux cas d'étude investis durant cette thèse, les résultats rapportés ne remettent pas en question les pratiques observées et leur influence sur les exports de matière organique à l'exutoire des tourbières. De toute évidence, le constat n'est pas similaire à l'échelle globale (cf Chapitre 6.1.3.2) : l'influence positive des activités anthropiques locales sur les exports de COD est bien mise en évidence par des flux en moyenne 30% supérieures à l'exutoire des tourbières impactées. Bien que ces évaluations ne soient pas directement comparables (temporelles dans le chapitre 5 et spatiale dans le chapitre 6), leur divergence d'appréciation sur les activités anthropiques peut avoir plusieurs explications.

7.3.1.1 INFLUENCE DU TYPE D'ACTIVITE

Tout d'abord les activités anthropiques pyrénéennes investies à Bernadouze et à Ech n'ont pas donné lieu à des actions de drainage, alors que de telles actions ont été mentionnées sur plus de 60 % des sites mondiaux considérés comme impactés dans la revue littéraire du chapitre 6. Les conséquences biogéochimiques diffèrent sûrement selon le type d'activité anthropique. Les activités anthropiques peuvent se cumuler au sein d'un même bassin versant qui peut être à la fois drainé, déforesté et brûlé (ex : tourbière tropicale). C'est également le cas sur les sites pyrénéens étudiés sur lesquels un pâturage extensif est exercé. Sans appliquer une méthodologie stricte de comparaison inter-site, il devient difficile de juger du degré d'influence d'une activité

par rapport à une autre. De plus ces dernières peuvent avoir des effets opposés qui se neutralisent neutralisant. Au vu de la diversité des pratiques relevées à l'échelle mondiale, seule une classification binaire anthropique a pu être opérée pour concevoir l'influence humaine générale sur les flux de carbone, empêchant de réelle comparaison spatiale avec les cas d'études. A noter, la part majoritaire du drainage dans les activités anthropiques recensées pourrait expliquer l'intégration du débit (favorisé par le drainage) comme variable principale dans le modèle d'export de COD en milieu anthropisé au dépend de la température.

7.3.1.2 INFLUENCE DE L'INTENSITE DES ACTIVITES

D'autre part, ces résultats posent la question de l'intensité des activités anthropiques considérées. En effet, concernant les cas d'études pyrénéens il est bon de constater la faible intensité des pratiques, puisque la coupe ne concernait qu'un arbre sur trois à Bernadouze et le brulis fut rapide, de surface et étendu sur une aire minoritaire de la tourbière d'Ech. Au vu de l'influence positive du drainage sur les exports à l'échelle mondiale, il est à supposer que les activités anthropiques qui abaisseraient indirectement le niveau de nappe phréatique dans les tourbières pourraient avoir une influence équivalente sur les exports de matières organiques. En considérant les travaux conceptuels du chapitre 5.1, les activités exercées sur les sites pyrénéens auraient pu faire varier le niveau de nappe ainsi que le débit à l'exutoire ; cependant, leur intensité semble ne pas avoir été assez prononcée pour se révéler de manière significative dans les estimations de flux de carbone exportés.

7.3.1.3 INFLUENCE DES ACTIVITES PASSEES

Enfin, une difficulté demeure dans le traitement des influences anthropiques : la dimension historique. Dans le chapitre 6, les tourbières considérées comme impactées ne l'ont été que sur mention écrite. Les tourbières restantes ont donc été considérées comme non-impactée mais leur historique anthropique a pu être omis ou reste peut-être encore inconnu. Dans le cadre pyrénéen, il est reconnu que les deux tourbières étudiées font partie de bassins versants à fort historique anthropique. Les études pédoanthracologiques révèlent l'essor d'activités sylvicoles depuis plusieurs millénaires dans la forêt de Bernadouze avec une accentuation de l'abattage et du charbonnage à partir du XVe siècle (Foumou et al., 2018; Saulnier et al., 2019). De même, d'après les analyses anthracologiques de Rius et al. (2012), le site d'Ech semble avoir été l'objet de fréquents brulis depuis le néolithique ; principalement initiés par l'homme durant les trois derniers millénaires ils sont encore fréquemment menés à intervalle régulier. Ainsi, les tourbières instrumentées n'ont pas fait l'objet d'une étude de basculement entre un état non-impacté vers un état impacté mais plutôt d'une étude sur la répétition d'un impact plus ou moins régulier dans des bassins versants déjà impactés. Dans ce contexte il peut être difficile d'associer des évolutions hydrologiques et/ou biogéochimiques à une perturbation événementielle, considérée de rupture, mais qui dans un cadre historique élargi n'est que répétitive. En prenant l'exemple de la tourbière du col d'Ech, la fréquence des événements de feu (~2 ans) empêche la réelle définition de conditions initiales et par conséquent d'établir une comparaison pré/post brulis non perturbée. En effet, des phénomènes biogéochimiques contemporains peuvent être le résultat d'influences anthropiques ou environnementales passées, comme le mentionne Worrall et al. (2006) au sujet de l'impact annuel voire décennal de certaines sécheresses sur les flux de COD dans les tourbières britanniques.

Cette dimension historique met toutefois en évidence la résilience des systèmes tourbeux. Malgré les actions de l'homme et les transformations paysagères résultantes, les tourbières ont continué à accumuler de la matière organique au gré des années. A terme il serait intéressant de mettre en parallèle des taux d'accumulation de matière organique issus des études de carottes de tourbe pyrénéennes avec les datations des évènements anthropiques précédemment mentionnés pour connaître leur influence a posteriori sur le bilan carbone des tourbières. Des variations d'accumulation pourraient être expliquées en partie par la modification des exports fluviaux, conceptuellement détaillés au chapitre 5.1. En continuité, des reconstructions historiques des niveaux de nappes phréatiques dans les tourbières, via l'emploi de marqueurs fossiles de végétation ou de microorganisme (Schnitchen et al., 2006; Väiliranta et al., 2012) pourraient renseigner sur les évolutions hydrologiques induites par ces activités et leurs répercussions potentielles sur les exports organiques fluviaux. Néanmoins il semble nécessaire de cibler les évènements anthropiques considérés, comme les plus intenses (brulis important, coupe forestière « blanche ») pour faciliter la détection de variations historiques.

7.3.2 SENSIBILITE DES TOURBIERES AUX ACTIVITES ANTHROPIQUES

Les tourbières sont des systèmes qui sont souvent mentionnées comme étant des zones « tampon » : d'un point de vue hydrologique pour leur capacité à écrêter des crues (Martin and Didon-Lescot, 2007; Oberlin, 2000) ou d'un point de vue chimique pour leur capacité à limiter le transfert de certains nutriments (Finnegan et al., 2012) ou d'ETM (González A et al., 2006) dans les eaux de surface. Lorsque des activités anthropiques sont menées dans un bassin versant, on peut considérer dans un premier temps que leurs influences soient amorties par les capacités tampon des tourbières. Dans le cas du COD, cela se traduit par des mécanismes d'export contrôlés uniquement par les variations hydro-climatiques, comme observés sur les sites pyrénéens au chapitre 3 et 5. En revanche, si l'influence des activités est telle, qu'un point de rupture (tipping point en anglais) (Jassey et al., 2018) est franchi dans l'organisation hydrochimique de la tourbière, notamment via un drainage accru, la tourbière bascule dans un mode de fonctionnement dégradé enclin à exporter d'avantage de COD (cf. Chapitre 6.1.3.2).

Afin de sortir d'une classification binaire de l'influence anthropique locale (cf Chapitre 6.1.2), l'ensemble des précédents facteurs, à savoir : le type d'activité anthropique, son intensité et l'historique anthropique du bassin versant, semble être déterminant dans la définition d'un modèle général d'export de COD à l'exutoire des tourbières. Ce modèle unique identifierait les points de ruptures atteints par certaines pratiques locales et permettrait d'apprécier et/ou de prévoir la juste résilience de ces milieux en terme de flux de CO.

Parallèlement, le 5^e rapport du GIEC considère comme extrêmement probable la responsabilité des activités humaines dans le réchauffement climatique contemporain (Field, 2014). Partant de ce constat, il s'avère que les activités anthropiques de manière générale contribuent indirectement à l'accroissement des exports de COD à l'exutoire des tourbières, étant donné que ces derniers sont positivement contrôlés par la température (cf Chapitre 6.1.3.2). Le gradient de température modélisé pour l'ensemble des tourbières dans le chapitre 6, suggère qu'une augmentation de deux degrés (pour reprendre les objectifs fixés par les accords de Paris) élèverait les flux de COD mondiaux de 1.2 g.m².an et renforcerait les flux globaux de DOC estimés au chapitre 7.2.4 d'environ 5%. L'export de matière organique à l'exutoire des tourbières est un sujet complexe, impliqué à la fois dans les problématiques de séquestration de carbone et de

qualité des eaux de surface. Du fait de la minéralisation des composés dissous, une probable augmentation des exports de COD dans le futur, supporterait des boucles de rétroactions positives du changement climatique en accroissant le taux de dioxyde carbone atmosphérique. Une telle augmentation pourrait également contribuer à la dégradation de la qualité des cours d'eau en aval des tourbières par eutrophisation ou relargage d'éléments potentiellement nocifs en solution. Afin de compléter des bilans de carbone sur des tourbières et pour confirmer les précédents scénarios, un effort conséquent de recherche est nécessaire pour estimer davantage de flux de COD spécifiques aux tourbières, à travers le monde. Toutefois, pour éviter les écueils d'analyse inter-site, un protocole méthodologique doit être établi et développé entre chercheurs. Les méthodes présentées dans ces travaux de thèse peuvent servir de supports mais nécessitent d'être approfondies, notamment en ce qui concerne la caractérisation des types d'impacts anthropiques locaux observés, leur intensité et leur contexte historique.

7.3.3 RESTAURATION DES TOURBIERES

Le drainage diminuant fortement la capacité des tourbières à séquestrer du carbone (Leifeld and Menichetti, 2018), plusieurs projets de réhabilitation ont contribué au rehaussement du niveau de la nappe phréatique dans des écosystèmes dégradés (Parry et al., 2014; Rochefort and Lode, 2006) : colmatage de drains et mise en place d'obstacles aux écoulements de surface et subsurface (SMAHD, 2019), afin de favoriser l'infiltration et la saturation hydrique des horizons de tourbe. Les résultats obtenus sur les sites restaurés soulignent une diminution significative des exports de CO sur le long terme (Armstrong et al., 2010; Höll et al., 2009; Strack and Zuback, 2013) même si certains sites, considérés comme trop sévèrement dégradés, dérogent à cette règle (Armstrong et al., 2010). Encourageant en terme de réhabilitation fonctionnelle, ces résultats s'alignent avec les modèles édités au chapitre 4 stipulant que l'augmentation du niveau moyen de la nappe phréatique limite l'amplitude des pics de concentration à l'exutoire des tourbières, et par extension limite les flux latéraux de CO.

Chapitre 8 Conclusion

Ces travaux de thèse ont exploré le fonctionnement de deux tourbières dans les Pyrénées françaises afin de déterminer leurs contributions dans le transfert de carbone organique vers les eaux de surfaces.

Dans un premier temps, ces travaux ont permis de quantifier les exports de carbone organique, d'identifier les paramètres hydro-climatiques qui les contrôlent et de déterminer la contribution spécifique des tourbières aux flux de carbone organique dans des bassins versants de montagne. Les dispositifs de mesures *in situ* à haute fréquence ont révélé la grande variabilité temporelle des flux aux exutoires et la proportion majoritaire de la forme dissoute dans les exports (83 % à Bernadouze et 87 % à Ech). Principalement contrôlés par les débits, les exports de matière organique s'intensifient durant les crues, courtes et intenses, caractéristiques de ces bassins versants d'altitude. Au cumulé, les périodes de crues représentent près de 50 % des exports de carbone organique alors qu'elles ne représentent qu'une fenêtre temporelle restreinte des cycles hydrologiques (~10 %). Par la mise en place d'un suivi amont et aval, ces travaux ont permis d'isoler spatialement la contribution majoritaire (>63 %) des tourbières dans les exports de COD en tête de bassin versant et d'estimer leurs flux spécifiques de COD. En fonction des débits annuels aux exutoires, ces flux ont montré des valeurs très différentes, reportées entre 16.1 et 35.9 g.m².an⁻¹. Ces valeurs restent dans la gamme observée pour les tourbières des plaines septentrionales.

La deuxième étape de ces travaux de thèse a consisté en l'identification des mécanismes contrôlant les variations de concentrations de COD observées aux exutoires des tourbières puisque ces dernières, contrairement au flux, ne sont pas corrélées aux débits. En se basant sur le séquençage de pics, les modèles statistiques révèlent, d'une part, le contrôle exercé par la température sur les variations saisonnières de concentration de COD et d'autre part, l'importance de la dynamique piézométrique dans le transfert du COD vers les eaux de surface à l'échelle événementielle.

Dans la dernière phase il s'est agi de déterminer si des activités anthropiques locales pouvaient influencer les exports de carbone organique à l'exutoire des tourbières. Abordés de manière conceptuelle puis expérimentale, deux cas d'études pyrénéens (un brûlis et une coupe forestière) ont fait l'objet d'analyses temporelles pré et post perturbations qui n'ont révélé aucune influence anthropique significative sur les flux de CO. La question de l'influence anthropique locale sur les exports de carbone organique a ensuite été abordée de manière spatiale lors d'une revue de littérature incluant des flux de COD spécifique aux tourbières sous diverses latitudes. Cette revue révèle une influence significative puisque les exports de COD sont plus élevés à l'exutoire des tourbières anthropisées et suivent un modèle d'export de COD distinct des sites non anthropisés. L'ensemble de ces résultats souligne l'importance de traiter l'influence anthropique dans de futurs travaux selon des critères décrivant plus finement le type d'activité observée, son intensité ainsi que l'historique anthropique du bassin versant.

Les résultats obtenus durant ces travaux de recherche reposent sur l'utilisation de capteurs *in situ* haute fréquence qui permettent d'apprécier les différentes échelles temporelles de variations de concentrations et de flux de la matière organique dans les eaux de surface. Support d'une compréhension plus aboutie des flux biogéochimiques, cette méthodologie est activement recommandée dans le suivi à long terme des tourbières, notamment au vu de la durabilité et de la portabilité du matériel ; matériel qui a été testé au cours de cette thèse dans un environnement montagnard, reculé, sujet à des événements climatiques extrêmes. Toujours dans un registre

méthodologique, cette thèse propose de dépasser la classification hydrologique binaire des tourbières (minérotrophe/ombrotrophe) en utilisant les temps de récession hydrologique issus du traitement des données piézométrique d'un site. En effet, les temps de récession permettent d'apprécier l'hétérogénéité spatiale d'un même complexe tourbeux et expliquent en partie la variabilité temporelle des flux biogéochimiques dans les tourbières. Certes, ce paramètre quantitatif demande à être évalué plus en détail pour le relier aux caractéristiques physiques (perméabilité/porosité) des zones de tourbe considérées, cependant il reste facile à estimer et peut être d'ores et déjà employable sur les nombreux réseaux piézométriques déjà installés dans les tourbières.

Au vu des connaissances acquises lors de ces trois années de recherche, il paraît judicieux de continuer l'observation des tourbières pyrénéennes de Bernadouze et Ech. Résilientes aux différentes activités anthropiques menées depuis des millénaires dans leur bassin versant, il semble intéressant d'observer leurs évolutions face aux impacts anthropiques indirects (dépôts atmosphériques, changement climatique). Instrumentées sur le long terme, elles peuvent être un véritable support scientifique dans le but d'identifier d'une part les effets du changement climatique sur les tourbières et le cycle du carbone dans les montagnes et de déterminer d'autre part les répercussions potentielles des changements globaux (climatique + anthropique) sur la qualité des eaux en aval des tourbières. Les estimations de flux de carbone gazeux, dont l'acquisition a débuté récemment sur ces sites, ainsi que l'analyse des taux d'accumulation de matière organique dans les carottes de tourbe, vont venir compléter les résultats de cette thèse et permettront d'établir un premier bilan carbone de ces tourbières de montagne. Leur capacité contemporaine de séquestration ou de libération de carbone seront ainsi révélées. Enfin, pour sortir de la simple évaluation à l'échelle du bassin versant, un effort important de cartographie des tourbières est à opérer dans les zones de montagnes à travers le monde. En s'appuyant sur des modèles de traitement d'images satellites et des mesures de validation de profondeur *in situ*, les bilans carbones contemporains, précédemment évoqués, pourraient être discuté au regard des stocks globaux de carbone organique séquestrés dans les montagnes. Bishop et al., (2008) traduit le manque de connaissances sur les têtes de bassin versant par l'emploi de l'expression *Aqua Incognita*. Dans leur ensemble, les résultats acquis durant ces trois années de doctorat participent à la réduction de ces lacunes mais comme tous travaux de recherche ils en soulèvent de nouvelles, notamment celle concernant le carbone organique stocké dans les montagnes –*Carbo Incognito* ?.

Bibliographie

- Ågren, A., Buffam, I., Jansson, M. and Laudon, H.: Importance of seasonality and small streams for the landscape regulation of dissolved organic carbon export, *J. Geophys. Res. Biogeosciences*, 112(G3), doi:10.1029/2006JG000381, 2007.
- Ågren, A. M., Buffam, I., Cooper, D. M., Tiwari, T., Evans, C. D. and Laudon, H.: Can the heterogeneity in stream dissolved organic carbon be explained by contributing landscape elements?, *Biogeosciences*, 11(4), 1199–1213, doi:10.5194/bg-11-1199-2014, 2014.
- Aitkenhead, J. A. and McDowell, W. H.: Soil C:N ratio as a predictor of annual riverine DOC flux at local and global scales, *Glob. Biogeochem. Cycles*, 14(1), 127–138, doi:10.1029/1999GB900083, 2000.
- Aitkenhead, J. A., Hope, D. and Billett, M. F.: The relationship between dissolved organic carbon in stream water and soil organic carbon pools at different spatial scales, *Hydrol. Process.*, 13(8), 1289–1302, doi:10.1002/(SICI)1099-1085(19990615)13:8<1289::AID-HYP766>3.0.CO;2-M, 1999.
- Allen, R. G., Pereira, L. S., Raes, D. and Smith, M.: Crop evapotranspiration-Guidelines for computing crop water requirements-FAO Irrigation and drainage paper 56, *Fao Rome*, 300(9), D05109, 1998.
- Allen, S., Allen, D., Phoenix, V. R., Roux, G. L., Jiménez, P. D., Simonneau, A., Binet, S. and Galop, D.: Atmospheric transport and deposition of microplastics in a remote mountain catchment, *Nat. Geosci.*, 12(5), 339, doi:10.1038/s41561-019-0335-5, 2019.
- Alvarez-Cobelas, M., Angeler, D. G., Sánchez-Carrillo, S. and Almendros, G.: A worldwide view of organic carbon export from catchments, *Biogeochemistry*, 107(1), 275–293, doi:10.1007/s10533-010-9553-z, 2012.
- Anon: ATLAS DES POTENTIALITÉS AQUIFÈRES DES FORMATIONS PYRÉNÉENNES, BRGM, Aulus. [online] Available from: http://sigesmpy.brgm.fr/files/rapports/POTAPYR/M09_Aulus.pdf (Accessed 10 June 2019), 2017.
- Armstrong, A., Holden, J., Kay, P., Francis, B., Foulger, M., Gledhill, S., McDonald, A. T. and Walker, A.: The impact of peatland drain-blocking on dissolved organic carbon loss and discolouration of water; results from a national survey, *J. Hydrol.*, 381(1), 112–120, doi:10.1016/j.jhydrol.2009.11.031, 2010.
- Armstrong, A., Holden, J., Luxton, K. and Quinton, J. N.: Multi-scale relationship between peatland vegetation type and dissolved organic carbon concentration, *Ecol. Eng.*, 47, 182–188, doi:10.1016/j.ecoleng.2012.06.027, 2012.
- Arnaud, F., Poulenard, J., Giguet-Covex, C., Wilhelm, B., Révillon, S., Jenny, J.-P., Revel, M., Enters, D., Bajard, M., Fouinat, L., Doyen, E., Simonneau, A., Pignol, C., Chapron, E., Vannière, B. and Sabatier, P.: Erosion under climate and human pressures: An alpine lake sediment perspective, *Quat. Sci. Rev.*, 152, 1–18, doi:10.1016/j.quascirev.2016.09.018, 2016.
- Austnes, K., Evans, C. D., Eliot-Laize, C., Naden, P. S. and Old, G. H.: Effects of storm events on mobilisation and in-stream processing of dissolved organic matter (DOM) in a Welsh peatland catchment, *Biogeochemistry*, 99(1–3), 157–173, doi:10.1007/s10533-009-9399-4, 2010.
- Bakalowicz, M., Mangin, A. and Blavoux, A.: Use of natural isotopic tracers in studying the functioning of a karstic system-oxygen-18 contents of three systems in the Pyrenees, France, *J Hydrol*, 23(1), 141–158, 1974.
- Baker, A., Elliot, S. and Lead, J. R.: Effects of filtration and pH perturbation on freshwater organic matter fluorescence, *Chemosphere*, 67(10), 2035–2043, doi:10.1016/j.chemosphere.2006.11.024, 2007.
- Bal, M.-C. and Métaillé, J.-P.: Propositions méthodologiques pour l'étude des feux agro-sylvo-pastoraux en montagne pyrénéenne. Evaluation qualitative et quantitative des résidus d'incendies à partir des analyses pédo-anthracologiques, [online] Available from: <https://halshs.archives-ouvertes.fr/halshs-00009119> (Accessed 18 July 2019), 2005.

- Barber, K. E., Chambers, F. M. and Maddy, D.: Holocene palaeoclimates from peat stratigraphy: macrofossil proxy climate records from three oceanic raised bogs in England and Ireland, *Quat. Sci. Rev.*, 22(5), 521–539, doi:10.1016/S0277-3791(02)00185-3, 2003.
- Barry, R. G.: Changes in Mountain Climate and Glacio-Hydrological Responses, *Mt. Res. Dev.*, 10(2), 161–170, doi:10.2307/3673426, 1990.
- Battin, T. J., Kaplan, L. A., Findlay, S., Hopkinson, C. S., Marti, E., Packman, A. I., Newbold, J. D. and Sabater, F.: Biophysical controls on organic carbon fluxes in fluvial networks, *Nat. Geosci.*, 1(2), 95–100, doi:10.1038/ngeo101, 2008.
- Bay, R. R.: Runoff from small peatland watersheds, *J. Hydrol.*, 9(1), 90–102, doi:10.1016/0022-1694(69)90016-X, 1969.
- Bégeot, C. and Richard, H.: L'origine récente des peuplements de Pin à crochets (*Pinus uncinata* Miller ex Mirbel) sur la tourbière de Frasné et exploitation de la tourbe dans le Jura, *Acta Bot. Gallica*, 143(1), 47–53, doi:10.1080/12538078.1996.10515318, 1996.
- Bence, P. and Guillot, F.: SpéléOC Revue des speleologues du grand Sud_Ouest, , 12, 1998.
- Benedetti, M. F., Van Riemsdijk, W. H., Koopal, L. K., Kinniburgh, D. G., Gooddy, D. C. and Milne, C. J.: Metal ion binding by natural organic matter: From the model to the field, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60(14), 2503–2513, doi:10.1016/0016-7037(96)00113-5, 1996.
- Bengtsson, G. and Törneman, N.: Dissolved organic carbon dynamics in the peat–streamwater interface, *Biogeochemistry*, 70(1), 93–116, doi:10.1023/B:BI0G.0000049338.81809.7c, 2004.
- Beniston, M.: Mountain Weather and Climate: A General Overview and a Focus on Climatic Change in the Alps, *Hydrobiologia*, 562(1), 3–16, doi:10.1007/s10750-005-1802-0, 2006.
- Benoist, J. C. and Birgand, F.: Les dispositifs de mesure des débits dans les bassins versants agricoles, *Ingénieries - E T*, (32), 51–63, 2002.
- Bernard-Jannin, L., Binet, S., Gogo, S., Leroy, F., Défarge, C., Jozja, N., Zocatelli, R., Perdereau, L. and Laggoun-Défarge, F.: Hydrological control of dissolved organic carbon dynamics in a rehabilitated Sphagnum-dominated peatland: a water-table based modelling approach, *Hydrol. Earth Syst. Sci.*, 22(9), 4907–4920, doi:https://doi.org/10.5194/hess-22-4907-2018, 2018.
- Billett, M. F., Palmer, S. M., Hope, D., Deacon, C., Storeton-West, R., Hargreaves, K. J., Flechard, C. and Fowler, D.: Linking land-atmosphere-stream carbon fluxes in a lowland peatland system, *Glob. Biogeochem. Cycles*, 18(1), doi:10.1029/2003GB002058, 2004.
- Billett, M. F., Deacon, C. M., Palmer, S. M., Dawson, J. J. C. and Hope, D.: Connecting organic carbon in stream water and soils in a peatland catchment, *J. Geophys. Res. Biogeosciences*, 111(G2), doi:10.1029/2005JG000065, 2006.
- Billett, M. F., Charman, D., Clark, J., Evans, C., Evans, M., Ostle, N., Worrall, F., Burden, A., Dinsmore, K., Jones, T., McNamara, N., Parry, L., Rowson, J. and Rose, R.: Carbon balance of UK peatlands: current state of knowledge and future research challenges, *Clim. Res.*, 45, 13–29, doi:10.3354/cr00903, 2010.
- Billett, M. F., Dinsmore, K. J., Smart, R. P., Garnett, M. H., Holden, J., Chapman, P., Baird, A. J., Grayson, R. and Stott, A. W.: Variable source and age of different forms of carbon released from natural peatland pipes, *J. Geophys. Res. Biogeosciences*, 117(G2), G02003, doi:10.1029/2011JG001807, 2012.
- Billett, M. F., Garnett, M. H. and Dinsmore, K. J.: Should Aquatic CO₂ Evasion be Included in Contemporary Carbon Budgets for Peatland Ecosystems?, *Ecosystems*, 18(3), 471–480, doi:10.1007/s10021-014-9838-5, 2015.

- Binet, S., Gogo, S. and Laggoun-Défarge, F.: A water-table dependent reservoir model to investigate the effect of drought and vascular plant invasion on peatland hydrology., *J. Hydrol.*, 499, 132–139, doi:10.1016/j.jhydrol.2013.06.035, 2013.
- Binet, S., Joigneaux, E., Pauwels, H., Albéric, P., Fléhoc, C. and Bruand, A.: Water exchange, mixing and transient storage between a saturated karstic conduit and the surrounding aquifer: Groundwater flow modeling and inputs from stable water isotopes, *J. Hydrol.*, 544, 278–289, doi:10.1016/j.jhydrol.2016.11.042, 2017.
- Birkel, C., Broder, T. and Biester, H.: Nonlinear and threshold-dominated runoff generation controls DOC export in a small peat catchment, *J. Geophys. Res. Biogeosciences*, 122(3), 498–513, doi:10.1002/2016JG003621, 2017.
- Bishop, K., Buffam, I., Erlandsson, M., Fölster, J., Laudon, H., Seibert, J. and Temnerud, J.: Aqua Incognita: the unknown headwaters, *Hydrol. Process.*, 22(8), 1239–1242, doi:10.1002/hyp.7049, 2008.
- Bongaarts, J.: Intergovernmental Panel on Climate Change Special Report on Global Warming of 1.5°C Switzerland: IPCC, 2018., *Popul. Dev. Rev.*, 45(1), 251–252, doi:10.1111/padr.12234, 2019.
- Bonn, A., Allott, T., Evans, M. and Stoneman, R.: *Peatland Restoration and Ecosystem Services: Science, Policy and Practice*, Cambridge University Press., 2016.
- Bonnet, P.: *Une grotte nouvelle pour la Biospéologie, Le trou de Rantou*, Société Méridionale de Spéléologie et de Préhistoire., 1947.
- Bosson, J.-B., Huss, M. and Osipova, E.: Disappearing World Heritage Glaciers as a Keystone of Nature Conservation in a Changing Climate, *Earths Future*, 7(4), 469–479, doi:10.1029/2018EF001139, 2019.
- Bouisset, C. and Degrémont, I.: L'adaptation, une nouvelle clé pour penser la gestion des risques naturels en montagne ?, *Sud-Ouest Eur. Rev. Géographique Pyrén. Sud-Ouest*, (37), 91–103, doi:10.4000/soe.1117, 2014.
- Bowes, M. J., Smith, J. T. and Neal, C.: The value of high-resolution nutrient monitoring: A case study of the River Frome, Dorset, UK, *J. Hydrol.*, 378(1), 82–96, doi:10.1016/j.jhydrol.2009.09.015, 2009.
- Bragazza, L., Freeman, C., Jones, T., Rydin, H. akan, Limpens, J., Fenner, N., Ellis, T., Gerdol, R., Hájek, M. and Hájek, T.: Atmospheric nitrogen deposition promotes carbon loss from peat bogs, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 103(51), 19386–19389, 2006.
- Broder, T. and Biester, H.: Hydrologic controls on DOC, As and Pb export from a polluted peatland – the importance of heavy rain events, antecedent moisture conditions and hydrological connectivity, *Biogeosciences*, 12(15), 4651–4664, doi:10.5194/bg-12-4651-2015, 2015.
- Broder, T. and Biester, H.: Linking major and trace element concentrations in a headwater stream to DOC release and hydrologic conditions in a bog and peaty riparian zone, *Appl. Geochem.*, 87, 188–201, doi:10.1016/j.apgeochem.2017.11.003, 2017.
- Broder, T., Blodau, C., Biester, H. and Knorr, K. H.: Peat decomposition records in three pristine ombrotrophic bogs in southern Patagonia, *Biogeosciences*, 9(4), 1479–1491, doi:10.5194/bg-9-1479-2012, 2012.
- Brown, L. E., Holden, J., Palmer, S. M., Johnston, K., Ramchunder, S. J. and Grayson, R.: Effects of fire on the hydrology, biogeochemistry, and ecology of peatland river systems, *Freshw. Sci.*, 34(4), 1406–1425, doi:10.1086/683426, 2015.
- Camarero, L., Masqué, P., Devos, W., Ani-Ragolta, I., Catalan, J., Moor, H. C., Pla, S. and Sanchez-Cabeza, J. A.: Historical variations in lead fluxes in the pyrenees (Northeast Spain) from a dated lake sediment core, *Water. Air. Soil Pollut.*, 105(1–2), 439–449, doi:10.1023/A:1005005625972, 1998.

- Camarero, L., Felip, M., Ventura, M., Bartumeus, F. and Catalan, J.: The relative importance of the planktonic food web in the carbon cycle of an oligotrophic mountain lake in a poorly vegetated catchment (Redó, Pyrenees), *J. Limnol.*, 58(2), 203–212, doi:10.4081/jlimnol.1999.203, 1999.
- Carpenter, S. R. and Pace, M. L.: Dystrophy and Eutrophy in Lake Ecosystems: Implications of Fluctuating Inputs, *Oikos*, 78(1), 3–14, doi:10.2307/3545794, 1997.
- Carstea, E. M., Baker, A., Bierzoza, M. and Reynolds, D.: Continuous fluorescence excitation–emission matrix monitoring of river organic matter, *Water Res.*, 44(18), 5356–5366, doi:10.1016/j.watres.2010.06.036, 2010.
- Catalán, N., Marcé, R., Kothawala, D. N. and Tranvik, L. J.: Organic carbon decomposition rates controlled by water retention time across inland waters, *Nat. Geosci.*, 9(7), 501–504, doi:10.1038/ngeo2720, 2016.
- Chanton, J. P., Glaser, P. H., Chasar, L. S., Burdige, D. J., Hines, M. E., Siegel, D. I., Tremblay, L. B. and Cooper, W. T.: Radiocarbon evidence for the importance of surface vegetation on fermentation and methanogenesis in contrasting types of boreal peatlands, *Glob. Biogeochem. Cycles*, 22(4), doi:10.1029/2008GB003274, 2008.
- Chaouche, K., Neppel, L., Dieulin, C., Pujol, N., Ladouche, B., Martin, E., Salas, D. and Caballero, Y.: Analyses of precipitation, temperature and evapotranspiration in a French Mediterranean region in the context of climate change, *Comptes Rendus Geosci.*, 342(3), 234–243, doi:10.1016/j.crte.2010.02.001, 2010.
- Chapman, P. J., Clark, J. M., Heathwaite, A. L., Adamson, J. K. and Lane, S. N.: Sulphate controls on dissolved organic carbon dynamics in blanket peat: linking field and laboratory evidence, *IAHS Publ.*, 294, 2005.
- Chasar, L. S., Chanton, J. P., Glaser, P. H. and Siegel, D. I.: Methane Concentration and Stable Isotope Distribution as Evidence of Rhizospheric Processes: Comparison of a Fen and Bog in the Glacial Lake Agassiz Peatland Complex, *Ann. Bot.*, 86(3), 655–663, doi:10.1006/anbo.2000.1172, 2000a.
- Chasar, L. S., Chanton, J. P., Glaser, P. H., Siegel, D. I. and Rivers, J. S.: Radiocarbon and stable carbon isotopic evidence for transport and transformation of dissolved organic carbon, dissolved inorganic carbon, and CH₄ in a northern Minnesota peatland, *Glob. Biogeochem. Cycles*, 14(4), 1095–1108, doi:10.1029/1999GB001221, 2000b.
- Chen, H., Yang, G., Peng, C., Zhang, Y., Zhu, D., Zhu, Q., Hu, J., Wang, M., Zhan, W., Zhu, E., Bai, Z., Li, W., Wu, N., Wang, Y., Gao, Y., Tian, J., Kang, X., Zhao, X. and Wu, J.: The carbon stock of alpine peatlands on the Qinghai–Tibetan Plateau during the Holocene and their future fate, *Quat. Sci. Rev.*, 95, 151–158, doi:10.1016/j.quascirev.2014.05.003, 2014.
- Chevan, A. and Sutherland, M.: Hierarchical Partitioning, *Am. Stat.*, 45(2), 90–96, doi:10.1080/00031305.1991.10475776, 1991.
- Chimner and Cooper: Carbon dynamics of pristine and hydrologically modified fens in the southern Rocky Mountains, *Can. J. Bot.*, 81(5), 477–491, doi:10.1139/b03-043, 2003.
- Chimner, Lemly and Cooper: Mountain Fen Distribution, Types and Restoration Priorities, San Juan Mountains, Colorado, USA, *Wetlands*, 30(4), 763–771, doi:10.1007/s13157-010-0039-5, 2010.
- Christophersen, N., Neal, C., Hooper, R. P., Vogt, R. D. and Andersen, S.: Modelling streamwater chemistry as a mixture of soilwater end-members — A step towards second-generation acidification models, *J. Hydrol.*, 116(1), 307–320, doi:10.1016/0022-1694(90)90130-P, 1990.
- Ciais, P., Sabine, C., Bala, G., Bopp, L., Brovkin, V., Canadell, J., Chhabra, A., DeFries, R., Galloway, J. and Heimann, M.: Carbon and other biogeochemical cycles, in *Climate change 2013: the physical science basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, pp. 465–570, Cambridge University Press, 2014.

- Clark, J. M.: Environmental Controls on the Production and Export of Dissolved Organic Carbon in an Upland Peat Catchment, Ph.D., University of Leeds. [online] Available from: <https://ethos.bl.uk/OrderDetails.do?uin=uk.bl.ethos.503248> (Accessed 17 May 2019), 2005.
- Clark, J. M., Chapman, P. J., Adamson, J. K. and Lane, S. N.: Influence of drought-induced acidification on the mobility of dissolved organic carbon in peat soils, *Glob. Change Biol.*, 11(5), 791–809, doi:10.1111/j.1365-2486.2005.00937.x, 2005.
- Clark, J. M., Lane, S. N., Chapman, P. J. and Adamson, J. K.: Export of dissolved organic carbon from an upland peatland during storm events: Implications for flux estimates, *J. Hydrol.*, 347(3), 438–447, doi:10.1016/j.jhydrol.2007.09.030, 2007.
- Clark, J. M., Lane, S. N., Chapman, P. J. and Adamson, J. K.: Link between DOC in near surface peat and stream water in an upland catchment, *Sci. Total Environ.*, 404(2), 308–315, doi:10.1016/j.scitotenv.2007.11.002, 2008.
- Clark, J. M., Ashley, D., Wagner, M., Chapman, P. J., Lane, S. N., Evans, C. D. and Heathwaite, A. L.: Increased temperature sensitivity of net DOC production from ombrotrophic peat due to water table draw-down, *Glob. Change Biol.*, 15(4), 794–807, doi:10.1111/j.1365-2486.2008.01683.x, 2009.
- Clark, J. M., Bottrell, S. H., Evans, C. D., Monteith, D. T., Bartlett, R., Rose, R., Newton, R. J. and Chapman, P. J.: The importance of the relationship between scale and process in understanding long-term DOC dynamics, *Sci. Total Environ.*, 408(13), 2768–2775, doi:10.1016/j.scitotenv.2010.02.046, 2010.
- Clay, G. D., Worrall, F. and Fraser, E. D. G.: Effects of managed burning upon dissolved organic carbon (DOC) in soil water and runoff water following a managed burn of a UK blanket bog, *J. Hydrol.*, 367(1), 41–51, doi:10.1016/j.jhydrol.2008.12.022, 2009.
- Clay, G. D., Worrall, F. and Aebischer, N. J.: Does prescribed burning on peat soils influence DOC concentrations in soil and runoff waters? Results from a 10 year chronosequence, *J. Hydrol.*, 448–449, 139–148, doi:10.1016/j.jhydrol.2012.04.048, 2012.
- Clutterbuck, B. and Yallop, A. R.: Land management as a factor controlling dissolved organic carbon release from upland peat soils 2: Changes in DOC productivity over four decades, *Sci. Total Environ.*, 408(24), 6179–6191, doi:10.1016/j.scitotenv.2010.08.038, 2010.
- Clymo, R. S. and Fogg, G. E.: The limits to peat bog growth, *Philos. Trans. R. Soc. Lond. B Biol. Sci.*, 303(1117), 605–654, doi:10.1098/rstb.1984.0002, 1984.
- Coble, P. G.: Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy, *Mar. Chem.*, 51(4), 325–346, doi:10.1016/0304-4203(95)00062-3, 1996.
- Cocozza, C., D’Orazio, V., Miano, T. M. and Shoty, W.: Characterization of solid and aqueous phases of a peat bog profile using molecular fluorescence spectroscopy, ESR and FT-IR, and comparison with physical properties, *Org. Geochem.*, 34(1), 49–60, doi:10.1016/S0146-6380(02)00208-5, 2003.
- Cole, J. J., Prairie, Y. T., Caraco, N. F., McDowell, W. H., Tranvik, L. J., Striegl, R. G., Duarte, C. M., Kortelainen, P., Downing, J. A., Middelburg, J. J. and Melack, J.: Plumbing the Global Carbon Cycle: Integrating Inland Waters into the Terrestrial Carbon Budget, *Ecosystems*, 10(1), 172–185, doi:10.1007/s10021-006-9013-8, 2007.
- Comont, L., Laggoun-Défarge, F. and Disnar, J.-R.: Evolution of organic matter indicators in response to major environmental changes: The case of a formerly cut-over peat bog (Le Russey, Jura Mountains, France), *Org. Geochem.*, 37(12), 1736–1751, doi:10.1016/j.orggeochem.2006.08.005, 2006.
- Cook, S., Whelan, M. J., Evans, C. D., Gauci, V., Peacock, M., Garnett, M. H., Kho, L. K., Teh, Y. A. and Page, S. E.: Fluvial organic carbon fluxes from oil palm plantations on tropical peatland, *Biogeosciences*, 15(24), 7435–7450, doi:https://doi.org/10.5194/bg-15-7435-2018, 2018.

- Cooper, Chimner and Meritt: Western Mountain Wetlands, in *Wetland Habitats of North America: Ecology and Conservation Concerns*, pp. 313–328, University of California Press, Berkeley. [online] Available from: <https://www.ucpress.edu/book/9780520271647/wetland-habitats-of-north-america>, 2012.
- Cooper, D. J., Wolf, E. C., Colson, C., Vering, W., Granda, A. and Meyer, M.: Alpine Peatlands of the Andes, Cajamarca, Peru, *Arct. Antarct. Alp. Res.*, 42(1), 19–33, doi:10.1657/1938-4246-42.1.19, 2010.
- Cubizolle, H. and Thebaud, G.: A geographical model for the altitudinal zonation of mire types in the uplands of western Europe: the example of Les Monts du Forez in eastern France., *Mires Peat*, 15, 2014.
- Cumberland, S. A. and Baker, A.: The freshwater dissolved organic matter fluorescence–total organic carbon relationship, *Hydrol. Process.*, 21(16), 2093–2099, doi:10.1002/hyp.6371, 2007.
- Cummins, T. and Farrell, E. P.: Biogeochemical impacts of clearfelling and reforestation on blanket peatland streams I. phosphorus, *For. Ecol. Manag.*, 180(1), 545–555, doi:10.1016/S0378-1127(02)00648-5, 2003a.
- Cummins, T. and Farrell, E. P.: Biogeochemical impacts of clearfelling and reforestation on blanket-peatland streams: II. major ions and dissolved organic carbon, *For. Ecol. Manag.*, 180(1), 557–570, doi:10.1016/S0378-1127(02)00649-7, 2003b.
- D’Andrilli, J., Chanton, J. P., Glaser, P. H. and Cooper, W. T.: Characterization of dissolved organic matter in northern peatland soil porewaters by ultra high resolution mass spectrometry, *Org. Geochem.*, 41(8), 791–799, doi:10.1016/j.orggeochem.2010.05.009, 2010.
- Dargie, G. C., Lewis, S. L., Lawson, I. T., Mitchard, E. T. A., Page, S. E., Bocko, Y. E. and Ifo, S. A.: Age, extent and carbon storage of the central Congo Basin peatland complex, *Nature*, 542(7639), 86–90, doi:10.1038/nature21048, 2017.
- Davasse, B.: Forêts, charbonniers et paysans dans les Pyrénées de l’est (du moyen âge à nos jours). Pour une approche géographique de l’histoire de l’environnement. [online] Available from: <https://halshs.archives-ouvertes.fr/halshs-01580496> (Accessed 17 June 2019), 2000.
- Davidson, S. J., Elmes, M. C., Rogers, H., Beest, C. van, Petrone, R., Price, J. S. and Strack, M.: Hydrogeologic setting overrides any influence of wildfire on pore water dissolved organic carbon (DOC) concentration and quality at a Boreal Fen, *Ecohydrology*, 0(ja), e2141, doi:10.1002/eco.2141, 2019a.
- Davidson, S. J., Beest, C. V., Petrone, R. and Strack, M.: Wildfire overrides hydrological controls on boreal peatland methane emissions, *Biogeosciences*, 16(13), 2651–2660, doi:https://doi.org/10.5194/bg-16-2651-2019, 2019b.
- Davis, J. A.: Complexation of trace metals by adsorbed natural organic matter, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48(4), 679–691, doi:10.1016/0016-7037(84)90095-4, 1984.
- Dawson, J. J. C., Bakewell, C. and Billett, M. F.: Is in-stream processing an important control on spatial changes in carbon fluxes in headwater catchments?, *Sci. Total Environ.*, 265(1), 153–167, doi:10.1016/S0048-9697(00)00656-2, 2001.
- Dawson, J. J. C., Billett, M. F., Hope, D., Palmer, S. M. and Deacon, C. M.: Sources and sinks of aquatic carbon in a peatland stream continuum, *Biogeochemistry*, 70(1), 71–92, doi:10.1023/B:BIOG.0000049337.66150.f1, 2004.
- Dawson, J. J. C., Tetzlaff, D., Speed, M., Hrachowitz, M. and Soulsby, C.: Seasonal controls on DOC dynamics in nested upland catchments in NE Scotland, *Hydrol. Process.*, 25(10), 1647–1658, doi:10.1002/hyp.7925, 2011.

- De Haan, H. and De Boer, T.: Applicability of light absorbance and fluorescence as measures of concentration and molecular size of dissolved organic carbon in humic Lake Tjeukemeer, *Water Res.*, 21(6), 731–734, doi:10.1016/0043-1354(87)90086-8, 1987.
- De Vleeschouwer, F. D., Vanneste, H., Mauquoy, D., Piotrowska, N., Torrejón, F., Roland, T., Stein, A. and Roux, G. L.: Emissions from Pre-Hispanic Metallurgy in the South American Atmosphere, *PLOS ONE*, 9(10), e111315, doi:10.1371/journal.pone.0111315, 2014.
- Dean, J. F., Garnett, M. H., Spyrakos, E. and Billett, M. F.: The Potential Hidden Age of Dissolved Organic Carbon Exported by Peatland Streams, *J. Geophys. Res. Biogeosciences*, 124(2), 328–341, doi:10.1029/2018JG004650, 2019.
- Deharveng, L.: Les collemboles de la tourbière de Bernadouze. Apports du barcode à la taxonomie et à la connaissance de la biodiversité, in NULL, Séminaire de restitution des projets 2014 à Toulouse le 08/12/2015, Toulouse, France. [online] Available from: <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01790140> (Accessed 17 June 2019), 2015.
- Denis, M., Jeanneau, L., Pierson-Wickman, A.-C., Humbert, G., Petitjean, P., Jaffrézic, A. and Gruau, G.: A comparative study on the pore-size and filter type effect on the molecular composition of soil and stream dissolved organic matter, *Org. Geochem.*, 110, 36–44, doi:10.1016/j.orggeochem.2017.05.002, 2017.
- Deniseger, J., Austin, A. and Lucey, W. P.: Periphyton communities in a pristine mountain stream above and below heavy metal mining operations, *Freshw. Biol.*, 16(2), 209–218, doi:10.1111/j.1365-2427.1986.tb00965.x, 1986.
- Dey, P. and Mishra, A.: Separating the impacts of climate change and human activities on streamflow: A review of methodologies and critical assumptions, *J. Hydrol.*, 548, 278–290, doi:10.1016/j.jhydrol.2017.03.014, 2017.
- Dinsmore, K. J., Billett, M. F., Skiba, U. M., Rees, R. M., Drewer, J. and Helfter, C.: Role of the aquatic pathway in the carbon and greenhouse gas budgets of a peatland catchment, *Glob. Change Biol.*, 16(10), 2750–2762, doi:10.1111/j.1365-2486.2009.02119.x, 2010.
- Dinsmore, K. J., Billett, M. F. and Dyson, K. E.: Temperature and precipitation drive temporal variability in aquatic carbon and GHG concentrations and fluxes in a peatland catchment, *Glob. Change Biol.*, 19(7), 2133–2148, doi:10.1111/gcb.12209, 2013.
- Direction des Mines: Les tourbières françaises. Vol. 2, Ministère de l'Industrie et du Commerce, Paris: Imprimerie nationale., 1949.
- Dodson, J. R.: Mire Development and Environmental Change, Barrington Tops, New South Wales, Australia, *Quat. Res.*, 27(1), 73–81, doi:10.1016/0033-5894(87)90050-0, 1987.
- Dormann, C. F., Elith, J., Bacher, S., Buchmann, C., Carl, G., Carré, G., Marquéz, J. R. G., Gruber, B., Lafourcade, B., Leitão, P. J., Münkemüller, T., McClean, C., Osborne, P. E., Reineking, B., Schröder, B., Skidmore, A. K., Zurell, D. and Lautenbach, S.: Collinearity: a review of methods to deal with it and a simulation study evaluating their performance, *Ecography*, 36(1), 27–46, doi:10.1111/j.1600-0587.2012.07348.x, 2013.
- Downing, B. D., Boss, E., Bergamaschi, B. A., Fleck, J. A., Lionberger, M. A., Ganju, N. K., Schoellhamer, D. H. and Fujii, R.: Quantifying fluxes and characterizing compositional changes of dissolved organic matter in aquatic systems in situ using combined acoustic and optical measurements, *Limnol. Oceanogr. Methods*, 7(1), 119–131, doi:10.4319/lom.2009.7.119, 2009.
- Downing, B. D., Pellerin, B. A., Bergamaschi, B. A., Saraceno, J. F. and Kraus, T. E. C.: Seeing the light: The effects of particles, dissolved materials, and temperature on in situ measurements of DOM fluorescence in rivers and streams, *Limnol. Oceanogr. Methods*, 10(10), 767–775, doi:10.4319/lom.2012.10.767, 2012.
- Drake, T. W., Raymond, P. A. and Spencer, R. G. M.: Terrestrial carbon inputs to inland waters: A current synthesis of estimates and uncertainty, *Limnol. Oceanogr. Lett.*, n/a-n/a, doi:10.1002/lo2.10055, 2017.

- Drexler, J. Z., Fuller, C. C., Orlando, J. and Moore, P. E.: Recent Rates of Carbon Accumulation in Montane Fens of Yosemite National Park, California, U.S.A., *Arct. Antarct. Alp. Res.*, 47(4), 657–669, doi:10.1657/AAAR0015-002, 2015.
- Dudová, L., Hájková, P., Buchtová, H. and Opravilová, V.: Formation, succession and landscape history of Central-European summit raised bogs: A multiproxy study from the Hrubý Jeseník Mountains, *The Holocene*, 23(2), 230–242, doi:10.1177/0959683612455540, 2013.
- Duranel, A.: Hydrologie et modélisation hydrologique des tourbières acides du Massif Central (France), thesis, Lyon, 23 March. [online] Available from: <http://www.theses.fr/2016LYSES012> (Accessed 6 June 2019), 2016.
- Dykes, A. P. and Warburton, J.: Mass movements in peat: A formal classification scheme, *Geomorphology*, 86(1), 73–93, doi:10.1016/j.geomorph.2006.08.009, 2007.
- Dyson, K. E., Billett, M. F., Dinsmore, K. J., Harvey, F., Thomson, A. M., Piirainen, S. and Kortelainen, P.: Release of aquatic carbon from two peatland catchments in E. Finland during the spring snowmelt period, *Biogeochemistry*, 103(1), 125–142, doi:10.1007/s10533-010-9452-3, 2011.
- Eckhardt, B. W. and Moore, T. R.: Controls on Dissolved Organic Carbon Concentrations in Streams, Southern Québec, *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 47(8), 1537–1544, doi:10.1139/f90-173, 1990.
- Eckhardt, K. and Ulbrich, U.: Potential impacts of climate change on groundwater recharge and streamflow in a central European low mountain range, *J. Hydrol.*, 284(1), 244–252, doi:10.1016/j.jhydrol.2003.08.005, 2003.
- Erudel, T., Fabre, S., Briottet, X. and Houet, T.: Classification of peatland vegetation types using in situ hyperspectral measurements, in 2017 IEEE International Geoscience and Remote Sensing Symposium (IGARSS), pp. 5713–5716., 2017.
- Evans, C. D., Renou-Wilson, F. and Strack, M.: The role of waterborne carbon in the greenhouse gas balance of drained and re-wetted peatlands, *Aquat. Sci.*, 78(3), 573–590, doi:10.1007/s00027-015-0447-y, 2016.
- Evette, A., Peyras, L., François, H. and Gaucherand, S.: Risques et impacts environnementaux des retenues d'altitude pour la production de neige de culture dans un contexte de changement climatique, *J. Alp. Res. Rev. Géographie Alp.*, (99–4), doi:10.4000/rga.1471, 2011.
- Fenner, N. and Freeman, C.: Drought-induced carbon loss in peatlands, *Nat. Geosci.*, 4(12), 895–900, doi:10.1038/ngeo1323, 2011.
- Fernández, P., Carrera, G. and Grimalt, J. O.: Persistent organic pollutants in remote freshwater ecosystems, *Aquat. Sci.*, 67(3), 263–273, doi:10.1007/s00027-005-0747-8, 2005.
- Field, C. B., Ed.: *Global and sectoral aspects*, Cambridge Univ. Press, New York, NY., 2014.
- Finnegan, J., Regan, J. T., de Eyto, E., Ryder, E., Tiernan, D. and Healy, M. G.: Nutrient dynamics in a peatland forest riparian buffer zone and implications for the establishment of planted saplings, *Ecol. Eng.*, 47, 155–164, doi:10.1016/j.ecoleng.2012.06.023, 2012.
- Forel, B., Monna, F., Petit, C., Bruguier, O., Losno, R., Fluck, P., Begeot, C., Richard, H., Bichet, V. and Chateau, C.: Historical mining and smelting in the Vosges Mountains (France) recorded in two ombrotrophic peat bogs, *J. Geochem. Explor.*, 107(1), 9–20, doi:10.1016/j.gexplo.2010.05.004, 2010.
- Foumou, L. F., Py, V., Saulnier, M., Artigas, R. C., Grenouillet, S. P., Buscaino, S. and Galop, D.: Evolution de la forêt de Freychinède et des pratiques sur la longue durée : une approche interdisciplinaire à haute résolution spatio-temporelle, [online] Available from: <https://hal-univ-tlse2.archives-ouvertes.fr/hal-01980179> (Accessed 17 June 2019), 2018.

- Fraser, C. J. D., Roulet, N. T. and Lafleur, M.: Groundwater flow patterns in a large peatland, *J. Hydrol.*, 246(1–4), 142–154, doi:10.1016/S0022-1694(01)00362-6, 2001a.
- Fraser, C. J. D., Roulet, N. T. and Moore, T. R.: Hydrology and dissolved organic carbon biogeochemistry in an ombrotrophic bog, *Hydrol. Process.*, 15(16), 3151–3166, doi:10.1002/hyp.322, 2001b.
- Freeman, C., Ostle, N. and Kang, H.: An enzymic “latch” on a global carbon store, *Nature*, 409(6817), 149–149, doi:10.1038/35051650, 2001.
- Frolking, S., Talbot, J., Jones, M. C., Treat, C. C., Kauffman, J. B., Tuittila, E.-S. and Roulet, N.: Peatlands in the Earth’s 21st century climate system, *Environ. Rev.*, 19(NA), 371–396, doi:10.1139/a11-014, 2011.
- Gallego-Sala, A. V., Charman, D. J., Brewer, S., Page, S. E., Prentice, I. C., Friedlingstein, P., Moreton, S., Amesbury, M. J., Beilman, D. W., Björck, S., Blyakharchuk, T., Bochicchio, C., Booth, R. K., Bunbury, J., Camill, P., Carless, D., Chimner, R. A., Clifford, M., Cressey, E., Courtney-Mustaphi, C., Vleeschouwer, F. D., Jong, R. de, Fialkiewicz-Koziel, B., Finkelstein, S. A., Garneau, M., Githumbi, E., Hribljan, J., Holmquist, J., Hughes, P. D. M., Jones, C., Jones, M. C., Karofeld, E., Klein, E. S., Kokfelt, U., Korhola, A., Lacourse, T., Roux, G. L., Lamentowicz, M., Large, D., Lavoie, M., Loisel, J., Mackay, H., MacDonald, G. M., Makila, M., Magnan, G., Marchant, R., Marcisz, K., Cortizas, A. M., Massa, C., Mathijssen, P., Mauquoy, D., Mighall, T., Mitchell, F. J. G., Moss, P., Nichols, J., Oksanen, P. O., Orme, L., Packalen, M. S., Robinson, S., Roland, T. P., Sanderson, N. K., Sannel, A. B. K., Silva-Sánchez, N., Steinberg, N., Swindles, G. T., Turner, T. E., Uglow, J., Väliranta, M., Bellen, S. van, Linden, M. van der, Geel, B. van, Wang, G., Yu, Z., Zaragoza-Castells, J. and Zhao, Y.: Latitudinal limits to the predicted increase of the peatland carbon sink with warming, *Nat. Clim. Change*, 8(10), 907–913, doi:10.1038/s41558-018-0271-1, 2018.
- Galop, D.: La croissance médiévale sur le versant nord des Pyrénées à partir des données palynologiques, [online] Available from: <https://core.ac.uk/display/47556523> (Accessed 20 June 2019), 2000.
- Galop, D. and Jalut, G.: Differential human impact and vegetation history in two adjacent Pyrenean valleys in the Ariège basin, southern France, from 3000 B.P. to the present, *Veg. Hist. Archaeobotany*, 3(4), 225–244, doi:10.1007/BF00195199, 1994.
- Galop, D., Houet, T., Mazier, F., Leroux, G. and Rius, D.: Grazing activities and biodiversity history in the Pyrénées-new insights on high altitude ecosystems in the framework of a Human-Environment Observatory, *PAGES News*, 19(2), 53–55, 2011.
- Gandois, L., Cobb, A. R., Hei, I. C., Lim, L. B. L., Salim, K. A. and Harvey, C. F.: Impact of deforestation on solid and dissolved organic matter characteristics of tropical peat forests: implications for carbon release, *Biogeochemistry*, 114(1), 183–199, doi:10.1007/s10533-012-9799-8, 2013.
- Gao, X., Pal, J. S. and Giorgi, F.: Projected changes in mean and extreme precipitation over the Mediterranean region from a high resolution double nested RCM simulation, *Geophys. Res. Lett.*, 33(3), doi:10.1029/2005GL024954, 2006.
- Gascoin, S. and Fanise, P.: Bernadouze meteorological data, , doi:10.6096/DV/UQITZ4, 2018.
- Gascoin, S., Hagolle, O., Huc, M., Jarlan, L., Dejoux, J.-F., Szczypta, C., Marti, R. and Sánchez, R.: A snow cover climatology for the Pyrenees from MODIS snow products, *Hydrol. Earth Syst. Sci.*, 19(5), 2337–2351, doi:https://doi.org/10.5194/hess-19-2337-2015, 2015.
- Gavazov, K., Hagedorn, F., Buttler, A., Siegwolf, R. and Bragazza, L.: Environmental drivers of carbon and nitrogen isotopic signatures in peatland vascular plants along an altitude gradient, *Oecologia*, 180(1), 257–264, doi:10.1007/s00442-015-3458-4, 2016.
- Gazelle, F.: Le rôle des Pyrénées dans l’abondance de la Garonne toulousaine, *Rev. Géographique Pyrén. Sud-Ouest* *Sud-Ouest Eur.*, 60(4), 503–520, doi:10.3406/rgpso.1989.3174, 1989.
- Gees, A.: Flow measurement under difficult measuring conditions: Field experience with the salt dilution method, *Hydrol. Mt. Reg. Hydrol. Meas. Water Cycle Ed. Lang H Musy IAHS Publ*, 193, 255–262, 1990.

- Gerdol, R. and Bragazza, L.: The distribution of Sphagnum species along an elevational gradient in the southern Alps (Italy), *Bot. Helvetica*, (104), doi:<http://doi.org/10.5169/seals-71619>, 1994.
- Gerdol, R., Tomaselli, M. and Bragazza, L.: A Floristic-Ecologic Classification of Five Mire Sites in the Montane-Subalpine Belt of South Tyrol (S Alps, Italy), *Phyton Horn Austria*, 34(1), 35–56, 1994.
- Gergel, S. E., Turner, M. G. and Kratz, T. K.: Dissolved Organic Carbon as an Indicator of the Scale of Watershed Influence on Lakes and Rivers, *Ecol. Appl.*, 9(4), 1377–1390, doi:10.1890/1051-0761(1999)009[1377:DOCAAI]2.0.CO;2, 1999.
- Gerling, L., Weber, T. K. D., Reineke, D., Durner, W., Martin, S. and Weber, S.: Eddy covariance based surface-atmosphere exchange and crop coefficient determination in a mountainous peatland, *Ecohydrology*, 12(1), e2047, doi:10.1002/eco.2047, 2019.
- Gobiet, A., Kotlarski, S., Beniston, M., Heinrich, G., Rajczak, J. and Stoffel, M.: 21st century climate change in the European Alps—A review, *Sci. Total Environ.*, 493, 1138–1151, doi:10.1016/j.scitotenv.2013.07.050, 2014.
- González A, Z. I., Krachler, M., Cheburkin, A. K. and Shotyk, W.: Spatial distribution of natural enrichments of arsenic, selenium, and uranium in a minerotrophic peatland, Gola di Lago, Canton Ticino, Switzerland, *Environ. Sci. Technol.*, 40(21), 6568–6574, 2006.
- Goodwillie, R.: Les tourbières en Europe, Conseil de l'Europe, Comité Européen pour la Sauvegarde de la Natura et des ..., 1980.
- Gorham, E.: Northern Peatlands: Role in the Carbon Cycle and Probable Responses to Climatic Warming, *Ecol. Appl.*, 1(2), 182–195, doi:10.2307/1941811, 1991.
- Gorham, E.: The biogeochemistry of northern peatlands and its possible responses to global warming, *Biot. Feedback Glob. Clim. Syst. Will Warm. Feed Warm.*, 169–186, 1995.
- Gottfried, M., Pauli, H., Futschik, A., Akhalkatsi, M., Barančok, P., Benito Alonso, J. L., Coldea, G., Dick, J., Erschbamer, B., Fernández Calzado, M. R., Kazakis, G., Krajčí, J., Larsson, P., Mallaun, M., Michelsen, O., Moiseev, D., Moiseev, P., Molau, U., Merzouki, A., Nagy, L., Nakhutsrishvili, G., Pedersen, B., Pelino, G., Puskas, M., Rossi, G., Stanisci, A., Theurillat, J.-P., Tomaselli, M., Villar, L., Vittoz, P., Vogiatzakis, I. and Grabherr, G.: Continent-wide response of mountain vegetation to climate change, *Nat. Clim. Change*, 2(2), 111–115, doi:10.1038/nclimate1329, 2012.
- Goulden, M. L., Anderson, R. G., Bales, R. C., Kelly, A. E., Meadows, M. and Winston, G. C.: Evapotranspiration along an elevation gradient in California's Sierra Nevada, *J. Geophys. Res. Biogeosciences*, 117(G3), doi:10.1029/2012JG002027, 2012.
- Grayson, R. and Holden, J.: Continuous measurement of spectrophotometric absorbance in peatland streamwater in northern England: implications for understanding fluvial carbon fluxes, *Hydrol. Process.*, 26(1), 27–39, doi:10.1002/hyp.8106, 2012.
- Grieve, I. C.: Seasonal, hydrological, and land management factors controlling dissolved organic carbon concentrations in the loch fleet catchments, Southwest Scotland, *Hydrol. Process.*, 4(3), 231–239, doi:10.1002/hyp.3360040304, 1990.
- Groemping, U. and Matthias, L.: relaimpo: Relative Importance of Regressors in Linear Models. [online] Available from: <https://CRAN.R-project.org/package=relaimpo> (Accessed 22 May 2019), 2018.
- Groupe Spéléologique Haut Pyrénéen de Tarbes: Les grandes cavités du massif de St Pé, Groupe Spéléologique Haut Pyrénéen Tarbes [online] Available from: <http://gshp65.fr/Massifs/St-Pe/St-Pe-ClassementCav.html> (Accessed 18 June 2019), 2015.

- Guo, D., Westra, S. and Peterson, T.: Evapotranspiration: Modelling Actual, Potential and Reference Crop Evapotranspiration. [online] Available from: <https://CRAN.R-project.org/package=Evapotranspiration> (Accessed 26 May 2019), 2019.
- Hansson, S. V., Claustres, A., Probst, A., De Vleeschouwer, F., Baron, S., Galop, D., Mazier, F. and Le Roux, G.: Atmospheric and terrigenous metal accumulation over 3000 years in a French mountain catchment: Local vs distal influences, *Anthropocene*, 19(Supplement C), 45–54, doi:10.1016/j.ancene.2017.09.002, 2017.
- Harell, F. E.: rms: Regression Modeling Strategies. [online] Available from: <https://CRAN.R-project.org/package=rms> (Accessed 22 May 2019), 2019.
- Harenda, K. M., Lamentowicz, M., Samson, M. and Chojnicki, B. H.: The Role of Peatlands and Their Carbon Storage Function in the Context of Climate Change, in *Interdisciplinary Approaches for Sustainable Development Goals*, pp. 169–187., 2018.
- Hargreaves, K. J., Milne, R. and Cannell, M. G. R.: Carbon balance of afforested peatland in Scotland, *For. Int. J. For. Res.*, 76(3), 299–317, doi:10.1093/forestry/76.3.299, 2003.
- Helms, J. R., Stubbins, A., Ritchie, J. D., Minor, E. C., Kieber, D. J. and Mopper, K.: Absorption spectral slopes and slope ratios as indicators of molecular weight, source, and photobleaching of chromophoric dissolved organic matter, *Limnol. Oceanogr.*, 53(3), 955–969, doi:10.4319/lo.2008.53.3.0955, 2008.
- Henning, I. and Henning, D.: Potential Evapotranspiration in Mountain Geoecosystems of Different Altitudes and Latitudes, *Mt. Res. Dev.*, 1(3/4), 267–274, doi:10.2307/3673064, 1981.
- Henry, E., Infante Sánchez, M. and Corriol, G.: Tourbière de Bernadouze (Suc-et-Sentenac, 09). Expérimentation d'une cartographie fine des végétations., *Conservatoire botanique national des Pyrénées et de Midi-Pyrénées.*, 2014.
- Hernes, P. J. and Benner, R.: Photochemical and microbial degradation of dissolved lignin phenols: Implications for the fate of terrigenous dissolved organic matter in marine environments, *J. Geophys. Res. Oceans*, 108(C9), doi:10.1029/2002JC001421, 2003.
- Hinton, M. J., Schiff, S. L. and English, M. C.: The significance of storms for the concentration and export of dissolved organic carbon from two Precambrian Shield catchments, *Biogeochemistry*, 36(1), 67–88, doi:10.1023/A:1005779711821, 1997.
- Hirano, T., Jauhiainen, J., Inoue, T. and Takahashi, H.: Controls on the Carbon Balance of Tropical Peatlands, *Ecosystems*, 12(6), 873–887, doi:10.1007/s10021-008-9209-1, 2009.
- Holden, J.: Peatland hydrology and carbon release: why small-scale process matters, *Philos. Trans. R. Soc. Lond. Math. Phys. Eng. Sci.*, 363(1837), 2891–2913, doi:10.1098/rsta.2005.1671, 2005.
- Holden, J., Chapman, P. J. and Labadz, J. C.: Artificial drainage of peatlands: hydrological and hydrochemical process and wetland restoration, *Prog. Phys. Geogr. Earth Environ.*, 28(1), 95–123, doi:10.1191/0309133304pp403ra, 2004.
- Holden, J., Palmer, S. M., Johnston, K., Wearing, C., Irvine, B. and Brown, L. E.: Impact of prescribed burning on blanket peat hydrology, *Water Resour. Res.*, 51(8), 6472–6484, doi:10.1002/2014WR016782, 2015.
- Holdridge, L. R.: Life zone ecology., *Life Zone Ecol.*, ((rev. ed.)) [online] Available from: <https://www.cabdirect.org/cabdirect/abstract/19670604180> (Accessed 23 July 2018), 1967.
- Höll, B. S., Fiedler, S., Jungkunst, H. F., Kalbitz, K., Freibauer, A., Drösler, M. and Stahr, K.: Characteristics of dissolved organic matter following 20years of peatland restoration, *Sci. Total Environ.*, 408(1), 78–83, doi:10.1016/j.scitotenv.2009.08.046, 2009.
- Hope, D., Billett, M. F. and Cresser, M. S.: A review of the export of carbon in river water: fluxes and processes, *Environ. Pollut.*, 84(3), 301–324, 1994.

- Hope, D., Billett, M. F. and Cresser, M. S.: Exports of organic carbon in two river systems in NE Scotland, *J. Hydrol.*, 193(1), 61–82, doi:10.1016/S0022-1694(96)03150-2, 1997.
- Hope, D., Palmer, S. M., Billett, M. F. and Dawson, J. J. C.: Carbon dioxide and methane evasion from a temperate peatland stream, *Limnol. Oceanogr.*, 46(4), 847–857, doi:10.4319/lo.2001.46.4.0847, 2001.
- Hornbeck, J. W., Pierce, R. S. and Federer, C. A.: Streamflow Changes after Forest Clearing in New England, *Water Resour. Res.*, 6(4), 1124–1132, doi:10.1029/WR006i004p01124, 1970.
- Houze Jr., R. A.: Orographic effects on precipitating clouds, *Rev. Geophys.*, 50(1), doi:10.1029/2011RG000365, 2012.
- Hoyt, A. M., Gandois, L., Eri, J., Kai, F. M., Harvey, C. F. and Cobb, A. R.: CO₂ emissions from an undrained tropical peatland: Interacting influences of temperature, shading and water table depth, *Glob. Change Biol.*, 0(ja), doi:10.1111/gcb.14702, 2019.
- Hribljan, J. A., Kane, E. S., Pypker, T. G. and Chimner, R. A.: The effect of long-term water table manipulations on dissolved organic carbon dynamics in a poor fen peatland, *J. Geophys. Res. Biogeosciences*, 119(4), 577–595, doi:10.1002/2013JG002527, 2014.
- Hribljan, J. A., Cooper, D. J., Sueltenfuss, J., Wolf, E. C., Heckman, K. A., Lilleskov, E. and Chimner, R. A.: Carbon storage and long-term rate of accumulation in high-altitude Andean peatlands of Bolivia, *Mires Peat* 15 Artic. 12 14 P, 15(12) [online] Available from: <https://www.fs.usda.gov/treesearch/pubs/53712> (Accessed 9 June 2019), 2015.
- Hribljan, J. A., Suárez, E., Heckman, K. A., Lilleskov, E. A. and Chimner, R. A.: Peatland carbon stocks and accumulation rates in the Ecuadorian páramo, *Wetl. Ecol. Manag.*, 24(2), 113–127, doi:10.1007/s11273-016-9482-2, 2016.
- Infante Sánchez, M. and Brau-Nogué, C.: Catalogue des bryophytes de la tourbière d'Ech (Omex, 65), Conservatoire botanique national des Pyrénées et de Midi-Pyrénées, Omex, Hautes-Pyrénées., 2012.
- Ingram, H. a. P.: Soil Layers in Mires: Function and Terminology, *J. Soil Sci.*, 29(2), 224–227, doi:10.1111/j.1365-2389.1978.tb02053.x, 1978.
- Jager, D. F., Wilmking, M. and Kukkonen, J. V. K.: The influence of summer seasonal extremes on dissolved organic carbon export from a boreal peatland catchment: Evidence from one dry and one wet growing season, *Sci. Total Environ.*, 407(4), 1373–1382, doi:10.1016/j.scitotenv.2008.10.005, 2009.
- Jalut, G., Delibrias, G., Dagnac, J. and Mardones, M.: A palaeoecological approach to the last 21 000 years in the Pyrénées: the peat bog of Freychinède (alt. 1350 m, Ariège, south France), *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, 1982.
- Jassey, V. E. J., Reczuga, M. K., Zielińska, M., Słowińska, S., Robroek, B. J. M., Mariotte, P., Seppéy, C. V. W., Lara, E., Barabach, J., Słowiński, M., Bragazza, L., Chojnicki, B. H., Lamentowicz, M., Mitchell, E. A. D. and Buttler, A.: Tipping point in plant–fungal interactions under severe drought causes abrupt rise in peatland ecosystem respiration, *Glob. Change Biol.*, 24(3), 972–986, doi:10.1111/gcb.13928, 2018.
- Jeong, J.-J., Bartsch, S., Fleckenstein, J. H., Matzner, E., Tenhunen, J. D., Lee, S. D., Park, S. K. and Park, J.-H.: Differential storm responses of dissolved and particulate organic carbon in a mountainous headwater stream, investigated by high-frequency, in situ optical measurements, *J. Geophys. Res. Biogeosciences*, 117(G3), G03013, doi:10.1029/2012JG001999, 2012.
- Jones, E., Oliphant, T. and Peterson, P.: SciPy: Open Source Scientific Tools for Python. [online] Available from: <https://www.scipy.org/> (Accessed 1 July 2019), 2001.
- Jones, T. G., Evans, C. D., Jones, D. L., Hill, P. W. and Freeman, C.: Transformations in DOC along a source to sea continuum; impacts of photo-degradation, biological processes and mixing, *Aquat. Sci.*, 78(3), 433–446, doi:10.1007/s00027-015-0461-0, 2016.

- Joosten, H.: The Global Peatland CO₂ Picture: peatland status and drainage related emissions in all countries of the world., *Glob. Peatl. CO₂ Pict. Peatl. Status Drain. Relat. Emiss. Ctries. World* [online] Available from: <https://www.cabdirect.org/cabdirect/abstract/20093336601> (Accessed 3 June 2019), 2009.
- Joosten, H. and Clarke, D.: Wise use of mires and peatlands: background and principles including a framework for decision-making, International Peat Society ; International Mire Conservation Group, Jyväskylä] : [Greifswald., 2002.
- Julve, P.: Les tourbières de France : répartition, caractères biogéographiques, fonctionnement écologique et dynamique, valeur patrimoniale (French Peat-bogs : localisation, biogeographic characters, ecological functioning, patrimonial value), *Bull. Assoc. Géographes Fr.*, 71(3), 287–293, doi:10.3406/bagf.1994.1748, 1994.
- Julve, P. and Muller, F.: France, in *Mires and Peatlands of Europe: Status, Distribution and Conservation*, pp. 395–402, Stuttgart., 2017.
- Juutinen, S., Väiliranta, M., Kuutti, V., Laine, A. M., Virtanen, T., Seppä, H., Weckström, J. and Tuittila, E.-S.: Short-term and long-term carbon dynamics in a northern peatland-stream-lake continuum: A catchment approach, *J. Geophys. Res. Biogeosciences*, 118(1), 171–183, doi:10.1002/jgrg.20028, 2013.
- Kaiser, K. and Kalbitz, K.: Cycling downwards – dissolved organic matter in soils, *Soil Biol. Biochem.*, 52, 29–32, doi:10.1016/j.soilbio.2012.04.002, 2012.
- Kalbitz, K., Solinger, S., Park, J.-H., Michalzik, B. and Matzner, E.: CONTROLS ON THE DYNAMICS OF DISSOLVED ORGANIC MATTER IN SOILS: A REVIEW, *Soil Sci.*, 165(4), 277, 2000.
- Kalbitz, K., Rupp, H. and Meissner, R.: N-, P- and DOC-dynamics in soil and groundwater after restoration of intensively cultivated fens, in *Wetlands in Central Europe: Soil Organisms, Soil Ecological Processes and Trace Gas Emissions*, edited by G. Broll, W. Merbach, and E.-M. Pfeiffer, pp. 99–116, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg., 2002.
- Kapos, V., Rhind, J., Edwards, M., Price, M. F. and Ravilious, C.: Developing a map of the world's mountain forests., in *Forests in sustainable mountain development: a state of knowledge report for 2000. Task Force on Forests in Sustainable Mountain Development.*, pp. 4–19, CABI, Wallingford., 2000.
- Kaste, J. M., Friedland, A. J. and Stürup, S.: Using stable and radioactive isotopes to trace atmospherically deposited Pb in Montane forest soils, *Environ. Sci. Technol.*, 37(16), 3560–3567, doi:10.1021/es026372k, 2003.
- Koehler, A.-K., Murphy, K., Kiely, G. and Sottocornola, M.: Seasonal variation of DOC concentration and annual loss of DOC from an Atlantic blanket bog in South Western Ireland, *Biogeochemistry*, 95(2–3), 231–242, doi:10.1007/s10533-009-9333-9, 2009.
- Koehler, A.-K., Sottocornola, M. and Kiely, G.: How strong is the current carbon sequestration of an Atlantic blanket bog?, *Glob. Change Biol.*, 17(1), 309–319, doi:10.1111/j.1365-2486.2010.02180.x, 2011.
- Köhler, S., Buffam, I., Jonsson, A. and Bishop, K.: Photochemical and microbial processing of stream and soil water dissolved organic matter in a boreal forested catchment in northern Sweden, *Aquat. Sci.*, 64(3), 269–281, doi:10.1007/s00027-002-8071-z, 2002.
- Köhler, S. J., Buffam, I., Laudon, H. and Bishop, K. H.: Climate's control of intra-annual and interannual variability of total organic carbon concentration and flux in two contrasting boreal landscape elements, *J. Geophys. Res. Biogeosciences*, 113(G3), doi:10.1029/2007JG000629, 2008.
- Kortelainen, P., Mattsson, T., Finér, L., Ahtiainen, M., Saukkonen, S. and Sallantausta, T.: Controls on the export of C, N, P and Fe from undisturbed boreal catchments, Finland, *Aquat. Sci.*, 68(4), 453–468, doi:10.1007/s00027-006-0833-6, 2006.

Krachler, R., Krachler, R. F., Wallner, G., Steier, P., El Abiead, Y., Wiesinger, H., Jirsa, F. and Keppler, B. K.: Sphagnum-dominated bog systems are highly effective yet variable sources of bio-available iron to marine waters, *Sci. Total Environ.*, 556, 53–62, doi:10.1016/j.scitotenv.2016.03.012, 2016.

Krieg, N. R.: Procaryotic Domains, in *Bergey's Manual® of Systematic Bacteriology: Volume Two: The Proteobacteria, Part A Introductory Essays*, edited by D. J. Brenner, N. R. Krieg, J. T. Staley, and G. M. Garrity, pp. 21–26, Springer US, Boston, MA., 2005.

Labat, D. and Mangin, A.: Transfer function approach for artificial tracer test interpretation in karstic systems, *J. Hydrol.*, 529, 866–871, doi:10.1016/j.jhydrol.2015.09.011, 2015.

Laboratoire de Chimie de Vicdessos: Rapports et délibérations / Ariège, Conseil général, issue, Ariège Conseil Général. [online] Available from: <https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k55051856> (Accessed 17 June 2019), 1885.

Lafleur, P. M., Moore, T. R., Roulet, N. T. and Frohling, S.: Ecosystem Respiration in a Cool Temperate Bog Depends on Peat Temperature But Not Water Table, *Ecosystems*, 8(6), 619–629, doi:10.1007/s10021-003-0131-2, 2005.

Lähteenoja, O., Ruokolainen, K., Schulman, L. and Oinonen, M.: Amazonian peatlands: an ignored C sink and potential source, *Glob. Change Biol.*, 15(9), 2311–2320, doi:10.1111/j.1365-2486.2009.01920.x, 2009.

Laplace-Dolonde, A.: L'histosol, descripteur privilégié du marais tourbeux (Histosol, as the major descriptor of peatland), *Bull. Assoc. Géographes Fr.*, 71(3), 294–306, doi:10.3406/bagf.1994.1749, 1994.

Laudon, H., Köhler, S. and Buffam, I.: Seasonal TOC export from seven boreal catchments in northern Sweden, *Aquat. Sci.*, 66(2), 223–230, doi:10.1007/s00027-004-0700-2, 2004.

Laudon, H., Hedtjärn, J., Schelker, J., Bishop, K., Sørensen, R. and Ågren, A.: Response of Dissolved Organic Carbon following Forest Harvesting in a Boreal Forest, *AMBIO J. Hum. Environ.*, 38(7), 381–386, doi:10.1579/0044-7447-38.7.381, 2009.

Laudon, H., Berggren, M., Ågren, A., Buffam, I., Bishop, K., Grabs, T., Jansson, M. and Köhler, S.: Patterns and Dynamics of Dissolved Organic Carbon (DOC) in Boreal Streams: The Role of Processes, Connectivity, and Scaling, *Ecosystems*, 14(6), 880–893, doi:10.1007/s10021-011-9452-8, 2011.

Lawlor, A. J. and Tipping, E.: Metals in bulk deposition and surface waters at two upland locations in northern England, *Environ. Pollut.*, 121(2), 153–167, doi:10.1016/S0269-7491(02)00228-2, 2003.

Le Roux, G., Hansson, S. V. and Claustres, A.: Inorganic Chemistry in the Mountain Critical Zone, *Dev. Earth Surf. Process.*, 21, 131–154, doi:10.1016/B978-0-444-63787-1.00003-2, 2016.

Leach, J. A., Larsson, A., Wallin, M. B., Nilsson, M. B. and Laudon, H.: Twelve year interannual and seasonal variability of stream carbon export from a boreal peatland catchment, *J. Geophys. Res. Biogeosciences*, 121(7), 2016JG003357, doi:10.1002/2016JG003357, 2016.

Ledesma, J. L. J., Futter, M. N., Blackburn, M., Lidman, F., Grabs, T., Sponseller, R. A., Laudon, H., Bishop, K. H. and Köhler, S. J.: Towards an Improved Conceptualization of Riparian Zones in Boreal Forest Headwaters, *Ecosystems*, 1–19, doi:10.1007/s10021-017-0149-5, 2017.

Lee, E. S. and Krothe, N. C.: A four-component mixing model for water in a karst terrain in south-central Indiana, USA. Using solute concentration and stable isotopes as tracers, *Chem. Geol.*, 179(1), 129–143, doi:10.1016/S0009-2541(01)00319-9, 2001.

Lee, H., Alday, J. G., Rose, R. J., O'Reilly, J. and Marrs, R. H.: Long-term effects of rotational prescribed burning and low-intensity sheep grazing on blanket-bog plant communities, *J. Appl. Ecol.*, 50(3), 625–635, doi:10.1111/1365-2664.12078, 2013.

- Leifeld, J. and Menichetti, L.: The underappreciated potential of peatlands in global climate change mitigation strategies, *Nat. Commun.*, 9(1), 1071, doi:10.1038/s41467-018-03406-6, 2018.
- Leroy, F., Gogo, S., Guimbaud, C., Bernard-Jannin, L., Hu, Z. and Laggoun-Défarge, F.: Vegetation composition controls temperature sensitivity of CO₂ and CH₄ emissions and DOC concentration in peatlands, *Soil Biol. Biochem.*, 107, 164–167, doi:10.1016/j.soilbio.2017.01.005, 2017.
- Li, M., Giorgio, P. A. del, Parkes, A. H. and Prairie, Y. T.: The relative influence of topography and land cover on inorganic and organic carbon exports from catchments in southern Quebec, Canada, *J. Geophys. Res. Biogeosciences*, 120(12), 2562–2578, doi:10.1002/2015JG003073, 2015.
- Li, M., Peng, C., Wang, M., Xue, W., Zhang, K., Wang, K., Shi, G. and Zhu, Q.: The carbon flux of global rivers: A re-evaluation of amount and spatial patterns, *Ecol. Indic.*, 80, 40–51, doi:10.1016/j.ecolind.2017.04.049, 2017.
- Limpens, J., Berendse, F., Blodau, C., Canadell, J. G., Freeman, C., Holden, J., Roulet, N., Rydin, H. and Schaepman-Strub, G.: Peatlands and the carbon cycle: from local processes to global implications—a synthesis, *Biogeosciences*, 5(5), 1475–1491, 2008.
- Lin, L. I.-K.: A Concordance Correlation Coefficient to Evaluate Reproducibility, *Biometrics*, 45(1), 255–268, doi:10.2307/2532051, 1989.
- Loisel, J. and Yu, Z.: Holocene peatland carbon dynamics in Patagonia, *Quat. Sci. Rev.*, 69, 125–141, doi:10.1016/j.quascirev.2013.02.023, 2013.
- Lopez-Moreno, J. I., Begueria, S. and Garcia-Ruiz, J. M.: Trends in high flows in the central Spanish Pyrenees: response to climatic factors or to land-use change?, *Hydrol. Sci. J.*, 51(6), 1039–1050, doi:10.1623/hysj.51.6.1039, 2006.
- Ludwig, W., Probst, J.-L. and Kempe, S.: Predicting the oceanic input of organic carbon by continental erosion, *Glob. Biogeochem. Cycles*, 10(1), 23–41, doi:10.1029/95GB02925, 1996.
- Lyvén, B., Hassellöv, M., Turner, D. R., Haraldsson, C. and Andersson, K.: Competition between iron- and carbon-based colloidal carriers for trace metals in a freshwater assessed using flow field-flow fractionation coupled to ICPMS, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67(20), 3791–3802, doi:10.1016/S0016-7037(03)00087-5, 2003.
- Malamoud, A.: Quelle gestion pour les Tourbières du massif des Pyrénées français ?, *Memoire DESS Management du territoire*. [online] Available from: http://www.pole-tourbieres.org/IMG/pdf/rapport_anne_malamoud.pdf (Accessed 22 December 2017), 2004.
- Manneville, O.: Tourbières et marais, des zones humides remarquables, *Encycl. Environ.* [online] Available from: <http://www.encyclopedie-environnement.org/vivant/tourbieres-marais-zones-humides-remarquables/> (Accessed 23 February 2017), 2016.
- Marti, R., Gascoin, S., Berthier, E., de Pinel, M., Houet, T. and Laffly, D.: Mapping snow depth in open alpine terrain from stereo satellite imagery, *The Cryosphere*, 10(4), 1361–1380, doi:10.5194/tc-10-1361-2016, 2016.
- Martin, C. and Didon-Lescot, J.-F.: Influence d'une tourbière de moyenne montagne sur les écoulements : le cas de la tourbière des Sagnes sur le Mont-Lozère, *Etudes Géographie Phys.*, XXXIV, 27–41, 2007.
- Martin, P., Cherukuru, N., Tan, A. S. Y., Sanwlani, N., Mujahid, A. and Müller, M.: Distribution and cycling of terrigenous dissolved organic carbon in peatland-draining rivers and coastal waters of Sarawak, Borneo, *Biogeosciences*, 15(22), 6847–6865, doi:https://doi.org/10.5194/bg-15-6847-2018, 2018.
- Matilainen, A., Vepsäläinen, M. and Sillanpää, M.: Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: A review, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 159(2), 189–197, doi:10.1016/j.cis.2010.06.007, 2010.

- McClain, M. E., Boyer, E. W., Dent, C. L., Gergel, S. E., Grimm, N. B., Groffman, P. M., Hart, S. C., Harvey, J. W., Johnston, C. A., Mayorga, E., McDowell, W. H. and Pinay, G.: Biogeochemical Hot Spots and Hot Moments at the Interface of Terrestrial and Aquatic Ecosystems, *Ecosystems*, 6(4), 301–312, doi:10.1007/s10021-003-0161-9, 2003.
- McDonnell, J. J.: Hewlett, J.D. and Hibbert, A.R. 1967: Factors affecting the response of small watersheds to precipitation in humid areas. In Sopper, W.E. and Lull, H.W., editors, *Forest hydrology*, New York: Pergamon Press, 275—90, *Prog. Phys. Geogr.*, 33(2), 288–293, doi:10.1177/0309133309338118, 2009.
- McKnight, D., Thurman, E. M., Wershaw, R. L. and Hemond, H.: Biogeochemistry of Aquatic Humic Substances in Thoreau's Bog, Concord, Massachusetts, *Ecology*, 66(4), 1339–1352, doi:10.2307/1939187, 1985.
- Metcalfe, D. B., Hermans, T. D. G., Ahlstrand, J., Becker, M., Berggren, M., Björk, R. G., Björkman, M. P., Blok, D., Chaudhary, N., Chisholm, C., Classen, A. T., Hasselquist, N. J., Jonsson, M., Kristensen, J. A., Kumordzi, B. B., Lee, H., Mayor, J. R., Prevéy, J., Pantazatou, K., Rousk, J., Sponseller, R. A., Sundqvist, M. K., Tang, J., Uddling, J., Wallin, G., Zhang, W., Ahlström, A., Tenenbaum, D. E. and Abdi, A. M.: Patchy field sampling biases understanding of climate change impacts across the Arctic, *Nat. Ecol. Evol.*, 2(9), 1443, doi:10.1038/s41559-018-0612-5, 2018.
- Meybeck, M.: Carbon, nitrogen, and phosphorus transport by world rivers, *Am J Sci*, 282(4), 401–450, 1982.
- Meybeck, M., Green, P. and Vörösmarty, C.: A new typology for mountains and other relief classes: an application to global continental water resources and population distribution, *Mt. Res. Dev.*, 21(1), 34–45, 2001.
- Meyer, J. L., Edwards, R. T. and Risley, R.: Bacterial growth on dissolved organic carbon from a blackwater river, *Microb. Ecol.*, 13(1), 13–29, doi:10.1007/BF02014960, 1987.
- Mieczan, T., Tarkowska-Kukuryk, M. and Bielańska-Grajner, I.: Hydrochemical and microbiological distinction and function of ombrotrophic peatland lagg as ecotone between Sphagnum peatland and forest catchment (Poleski National Park, eastern Poland), *Ann. Limnol. - Int. J. Limnol.*, 48(3), 323–336, doi:10.1051/limn/2012022, 2012.
- Millar, D. J., Cooper, D. J., Dwire, K. A., Hubbard, R. M. and von Fischer, J.: Mountain Peatlands Range from CO₂ Sinks at High Elevations to Sources at Low Elevations: Implications for a Changing Climate, *Ecosystems*, 20(2), 416–432, doi:10.1007/s10021-016-0034-7, 2017.
- Millar, D. J., Cooper, D. J. and Ronayne, M. J.: Groundwater dynamics in mountain peatlands with contrasting climate, vegetation, and hydrogeological setting, *J. Hydrol.*, 561, 908–917, doi:10.1016/j.jhydrol.2018.04.050, 2018.
- Millet, L., Rius, D., Galop, D., Heiri, O. and Brooks, S. J.: Chironomid-based reconstruction of Lateglacial summer temperatures from the Ech palaeolake record (French western Pyrenees), *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, 315–316, 86–99, doi:10.1016/j.palaeo.2011.11.014, 2012.
- Minasny, B., Berglund, Ö., Connolly, J., Hedley, C., de Vries, F., Gimona, A., Kempen, B., Kidd, D., Lilja, H., Malone, B., McBratney, A., Roudier, P., O'Rourke, S., Rudiyanto, Padarian, J., Poggio, L., ten Caten, A., Thompson, D., Tuve, C. and Widyatmanti, W.: Digital mapping of peatlands – A critical review, *Earth-Sci. Rev.*, doi:10.1016/j.earscirev.2019.05.014, 2019.
- Mitchell, E. A. D., van der Knaap, W. O., van Leeuwen, J. F. N., Buttler, A., Warner, B. G. and Gobat, J.-M.: The palaeoecological history of the Praz-Rodet bog (Swiss Jura) based on pollen, plant macrofossils and testate amoebae (Protozoa), *The Holocene*, 11(1), 65–80, doi:10.1191/095968301671777798, 2001.
- Mitra, S., Wassmann, R. and Vlek, P. L. G.: An appraisal of global wetland area and its organic carbon stock, *Curr. Sci.*, 88(1), 25–35, 2005.

- Moen, E. : H. J. F. T. A., Ed.: Mires and peatlands of Europe, Schweizerbart Science Publishers, Stuttgart, Germany. [online] Available from:
http://www.schweizerbart.de//publications/detail/isbn/9783510653836/Joosten_Tanneberger_Moen_Mires_and_peat,2017.
- Monna, F., Camizuli, E., Revelli, P., Biville, C., Thomas, C., Losno, R., Scheifler, R., Bruguier, O., Baron, S., Chateau, C., Ploquin, A. and Alibert, P.: Wild Brown Trout Affected by Historical Mining in the Cévennes National Park, France, *Environ. Sci. Technol.*, 45(16), 6823–6830, doi:10.1021/es200755n, 2011.
- Montanarella, L., Jones, R. J. and Hiederer, R.: The distribution of peatland in Europe., 2006.
- Monteith, D. T., Stoddard, J. L., Evans, C. D., de Wit, H. A., Forsius, M., Høgåsen, T., Wilander, A., Skjelkvåle, B. L., Jeffries, D. S., Vuorenmaa, J., Keller, B., Kopáček, J. and Vesely, J.: Dissolved organic carbon trends resulting from changes in atmospheric deposition chemistry, *Nature*, 450(7169), 537–540, doi:10.1038/nature06316, 2007.
- Moody, C. S., Worrall, F., Evans, C. D. and Jones, T. G.: The rate of loss of dissolved organic carbon (DOC) through a catchment, *J. Hydrol.*, 492, 139–150, doi:10.1016/j.jhydrol.2013.03.016, 2013.
- Moore, S., Evans, C. D., Page, S. E., Garnett, M. H., Jones, T. G., Freeman, C., Hooijer, A., Wiltshire, A. J., Limin, S. H. and Gauci, V.: Deep instability of deforested tropical peatlands revealed by fluvial organic carbon fluxes, *Nature*, 493(7434), 660–663, doi:10.1038/nature11818, 2013.
- Moore, T. R.: Patterns of dissolved organic matter in subarctic peatlands, *Earth Surf. Process. Landf.*, 12(4), 387–397, doi:10.1002/esp.3290120405, 1987.
- Moore, T. R.: DISSOLVED IRON AND ORGANIC MATTER IN NORTHERN PEATLANDS, *Soil Sci.*, 145(1), 70, 1988.
- Moore, T. R.: Dynamics of dissolved organic carbon in forested and disturbed catchments, Westland, New Zealand: 1. Maimai, *Water Resour. Res.*, 25(6), 1321–1330, doi:10.1029/WR025i006p01321, 1989.
- Moore, T. R. and Clarkson, B. R.: Dissolved organic carbon in New Zealand peatlands, *N. Z. J. Mar. Freshw. Res.*, 41(1), 137–141, doi:10.1080/00288330709509902, 2007.
- Morris, P. J., Swindles, G. T., Valdes, P. J., Ivanovic, R. F., Gregoire, L. J., Smith, M. W., Tarasov, L., Haywood, A. M. and Bacon, K. L.: Global peatland initiation driven by regionally asynchronous warming, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 201717838, doi:10.1073/pnas.1717838115, 2018.
- Mulholland, P. J. and Kuenzler, E. J.: Organic carbon export from upland and forested wetland watersheds1, *Limnol. Oceanogr.*, 24(5), 960–966, doi:10.4319/lo.1979.24.5.0960, 1979.
- Müller, D., Warneke, T., Rixen, T., Müller, M., Jamahari, S., Denis, N., Mujahid, A. and Notholt, J.: Lateral carbon fluxes and CO₂ outgassing from a tropical peat-draining river, *Biogeosciences*, 12(20), 5967–5979, doi:https://doi.org/10.5194/bg-12-5967-2015, 2015.
- Mzobe, P., Berggren, M., Pilesjö, P., Lundin, E., Olefeldt, D., Roulet, N. T. and Persson, A.: Dissolved organic carbon in streams within a subarctic catchment analysed using a GIS/remote sensing approach, *PLOS ONE*, 13(7), e0199608, doi:10.1371/journal.pone.0199608, 2018.
- Nedjâi, R., Rovera, G. and Bonnet, M.-P.: Les effets des épandages de sel sur la tourbière lacustre du Luitel (massif de Belledonne, France) : la dérivation des eaux du ruisseau du Rambert comme remède à la pollution / The effects of road salting on the Luitel lake peat bog (Belledonne massif, France) : deviation of the waters of the Rambert stream as a remedy for pollution, *Rev. Géographie Alp.*, 91(1), 51–66, doi:10.3406/rga.2003.2230, 2003.
- Nieminen, M.: Export of dissolved organic carbon, nitrogen and phosphorus following clear-cutting of three Norway spruce forests growing on drained peatlands in southern Finland, 2004.

- Nilsson, M., Sagerfors, J., Buffam, I., Laudon, H., Eriksson, T., Grelle, A., Klemedtsson, L., Weslien, P. and Lindroth, A.: Contemporary carbon accumulation in a boreal oligotrophic minerogenic mire – a significant sink after accounting for all C-fluxes, *Glob. Change Biol.*, 14(10), 2317–2332, doi:10.1111/j.1365-2486.2008.01654.x, 2008.
- Nogués-Bravo, D., Araújo, M. B., Errea, M. P. and Martínez-Rica, J. P.: Exposure of global mountain systems to climate warming during the 21st Century, *Glob. Environ. Change*, 17(3), 420–428, doi:10.1016/j.gloenvcha.2006.11.007, 2007.
- Norton, D. A. and Lange, P. J. D.: Fire and Vegetation in a Temperate Peat Bog: Implications for the Management of Threatened Species, *Conserv. Biol.*, 17(1), 138–148, doi:10.1046/j.1523-1739.2003.01131.x, 2003.
- Oberlin, G.: Le contrôle des crues, *Fonct. Valeur Zones Humides*, 83–105, 2000.
- Olefeldt, D. and Roulet, N. T.: Effects of permafrost and hydrology on the composition and transport of dissolved organic carbon in a subarctic peatland complex, *J. Geophys. Res. Biogeosciences*, 117(G1), doi:10.1029/2011JG001819, 2012.
- Olefeldt, D. and Roulet, N. T.: Permafrost conditions in peatlands regulate magnitude, timing, and chemical composition of catchment dissolved organic carbon export, *Glob. Change Biol.*, 20(10), 3122–3136, doi:10.1111/gcb.12607, 2014.
- Olefeldt, D., Turetsky, M. R. and Blodau, C.: Altered Composition and Microbial versus UV-Mediated Degradation of Dissolved Organic Matter in Boreal Soils Following Wildfire, *Ecosystems*, 16(8), 1396–1412, doi:10.1007/s10021-013-9691-y, 2013a.
- Olefeldt, D., Roulet, N., Giesler, R. and Persson, A.: Total waterborne carbon export and DOC composition from ten nested subarctic peatland catchments-importance of peatland cover, groundwater influence, and inter-annual variability of precipitation patterns: WATERBORNE CARBON EXPORT FROM SUBARCTIC CATCHMENTS, *Hydrol. Process.*, 27(16), 2280–2294, doi:10.1002/hyp.9358, 2013b.
- de Oliveira, G., Bertone, E., Stewart, R., Awad, J., Holland, A., O'Halloran, K. and Bird, S.: Multi-Parameter Compensation Method for Accurate In Situ Fluorescent Dissolved Organic Matter Monitoring and Properties Characterization, *Water*, 10(9), 1146, doi:10.3390/w10091146, 2018.
- Osburn, C. L., Handsel, L. T., Mikan, M. P., Paerl, H. W. and Montgomery, M. T.: Fluorescence Tracking of Dissolved and Particulate Organic Matter Quality in a River-Dominated Estuary, *Environ. Sci. Technol.*, 46(16), 8628–8636, doi:10.1021/es3007723, 2012.
- Overbeck, F.: Botanisch-geologische Moorkunde: unter besonderer Berücksichtigung der Moore Nordwestdeutschlands als Quellen zur Vegetations-, Klima- und Siedlungsgeschichte, K. Wachholtz., 1975.
- Pachauri, R. K. and IPCC, Eds.: Climate change 2007: contribution of ... to the fourth assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. 4: Synthesis report: [a report of the Intergovernmental Panel on Climate Change], IPCC, Geneva., 2008.
- Page, S. E., Wüst, R. a. J., Weiss, D., Rieley, J. O., Shotyk, W. and Limin, S. H.: A record of Late Pleistocene and Holocene carbon accumulation and climate change from an equatorial peat bog (Kalimantan, Indonesia): implications for past, present and future carbon dynamics, *J. Quat. Sci.*, 19(7), 625–635, doi:10.1002/jqs.884, 2004.
- Page, S. E., Rieley, J. O. and Banks, C. J.: Global and regional importance of the tropical peatland carbon pool, *Glob. Change Biol.*, 17(2), 798–818, doi:10.1111/j.1365-2486.2010.02279.x, 2011.
- Paris, J. R., King, R. A. and Stevens, J. R.: Human mining activity across the ages determines the genetic structure of modern brown trout (*Salmo trutta* L.) populations, *Evol. Appl.*, 8(6), 573–585, doi:10.1111/eva.12266, 2015.

- Parry, L. E., Holden, J. and Chapman, P. J.: Restoration of blanket peatlands, *J. Environ. Manage.*, 133, 193–205, doi:10.1016/j.jenvman.2013.11.033, 2014.
- Pastor, J., Solin, J., Bridgham, S. D., Updegraff, K., Harth, C., Weishampel, P. and Dewey, B.: Global warming and the export of dissolved organic carbon from boreal peatlands, *Oikos*, 100(2), 380–386, doi:10.1034/j.1600-0706.2003.11774.x, 2003.
- Pawson, R. R., Evans, M. G. and Allott, T. E. H. A.: Fluvial carbon flux from headwater peatland streams: significance of particulate carbon flux, *Earth Surf. Process. Landf.*, 37(11), 1203–1212, doi:10.1002/esp.3257, 2012.
- Peacock, M., Evans, C. D., Fenner, N., Freeman, C., Gough, R., Jones, T. G. and Lebron, I.: UV-visible absorbance spectroscopy as a proxy for peatland dissolved organic carbon (DOC) quantity and quality: considerations on wavelength and absorbance degradation, *Environ. Sci. Process. Impacts*, 16(6), 1445–1461, doi:10.1039/C4EM00108G, 2014.
- Pellerin, B. A., Saraceno, J. F., Shanley, J. B., Sebestyen, S. D., Aiken, G. R., Wollheim, W. M. and Bergamaschi, B. A.: Taking the pulse of snowmelt: in situ sensors reveal seasonal, event and diurnal patterns of nitrate and dissolved organic matter variability in an upland forest stream, *Biogeochemistry*, 108(1–3), 183–198, doi:10.1007/s10533-011-9589-8, 2011.
- Peuravuori, J. and Pihlaja, K.: Molecular size distribution and spectroscopic properties of aquatic humic substances, *Anal. Chim. Acta*, 337(2), 133–149, doi:10.1016/S0003-2670(96)00412-6, 1997.
- Pomeroy, J., Fang, X. and Ellis, C.: Sensitivity of snowmelt hydrology in Marmot Creek, Alberta, to forest cover disturbance, *Hydrol. Process.*, 26(12), 1891–1904, doi:10.1002/hyp.9248, 2012.
- Posavec, K., Giacometti, M., Materazzi, M. and Birk, S.: Method and Excel VBA Algorithm for Modeling Master Recession Curve Using Trigonometry Approach, *Groundwater*, n/a-n/a, doi:10.1111/gwat.12549, 2017.
- Pringle, R. M.: How climate and human activity shape a mountain ecosystem, *Nature*, 568(7750), 38–39, doi:10.1038/d41586-019-00939-8, 2019.
- Pullens, J. W. M., Sottocornola, M., Kiely, G., Toscano, P. and Gianelle, D.: Carbon fluxes of an alpine peatland in Northern Italy, *Agric. For. Meteorol.*, 220, 69–82, doi:10.1016/j.agrformet.2016.01.012, 2016.
- Python Software Foundation: Python.org, Python Software Foundation. [online] Available from: <https://www.python.org/> (Accessed 24 June 2019), 2019.
- Quiers, M., Batiot-Guilhe, C., Bicalho, C. C., Perrette, Y., Seidel, J.-L. and Van Exter, S.: Characterisation of rapid infiltration flows and vulnerability in a karst aquifer using a decomposed fluorescence signal of dissolved organic matter, *Environ. Earth Sci.*, 71(2), 553–561, doi:10.1007/s12665-013-2731-2, 2014.
- Quinton, W. L., Hayashi, M. and Carey, S. K.: Peat hydraulic conductivity in cold regions and its relation to pore size and geometry, *Hydrol. Process.*, 22(15), 2829–2837, doi:10.1002/hyp.7027, 2008.
- R Core team: R: A Language and Environment for Statistical Computing, [online] Available from: <https://www.r-project.org/> (Accessed 18 March 2019), 2019.
- Rabodonirina, S., Net, S., Ouddane, B., Merhaby, D., Dumoulin, D., Popescu, T. and Ravelonandro, P.: Distribution of persistent organic pollutants (PAHs, Me-PAHs, PCBs) in dissolved, particulate and sedimentary phases in freshwater systems, *Environ. Pollut.*, 206, 38–48, doi:10.1016/j.envpol.2015.06.023, 2015.
- Ramchunder, S. J., Brown, L. E. and Holden, J.: Environmental effects of drainage, drain-blocking and prescribed vegetation burning in UK upland peatlands, *Prog. Phys. Geogr. Earth Environ.*, 33(1), 49–79, doi:10.1177/0309133309105245, 2009.

Raymond, P. A. and Bauer, J. E.: Riverine export of aged terrestrial organic matter to the North Atlantic Ocean, *Nature*, 409(6819), 497–500, doi:10.1038/35054034, 2001.

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

Regnier, P., Friedlingstein, P., Ciais, P., Mackenzie, F. T., Gruber, N., Janssens, I. A., Laruelle, G. G., Lauerwald, R., Luysaert, S., Andersson, A. J., Arndt, S., Arnosti, C., Borges, A. V., Dale, A. W., Gallego-Sala, A., Godd eris, Y., Goossens, N., Hartmann, J., Heinze, C., Ilyina, T., Joos, F., LaRowe, D. E., Leifeld, J., Meysman, F. J. R., Munhoven, G., Raymond, P. A., Spahni, R., Suntharalingam, P. and Thullner, M.: Anthropogenic perturbation of the carbon fluxes from land to ocean, *Nat. Geosci.*, 6(8), 597–607, doi:10.1038/ngeo1830, 2013.

Reille, M.: Nouvelles recherches pollenanalytiques   Freychinède, Pyrénées ariegeoises, France, *Lab. Bot. Hist. Palynol.* Novembre 1990 Pp 1-10 Annex., 1990.

Reuter, J. H. and Perdue, E. M.: Importance of heavy metal-organic matter interactions in natural waters, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41(2), 325–334, doi:10.1016/0016-7037(77)90240-X, 1977.

Ritson, J. P.: The impact of climate change and management practices on dissolved organic carbon (DOC) flux and drinking water treatment in peatland catchments., 2015.

Ritson, J. P., Bell, M., Graham, N. J. D., Templeton, M. R., Brazier, R. E., Verhoef, A., Freeman, C. and Clark, J. M.: Simulated climate change impact on summer dissolved organic carbon release from peat and surface vegetation: Implications for drinking water treatment, *Water Res.*, 67, 66–76, doi:10.1016/j.watres.2014.09.015, 2014a.

Ritson, J. P., Graham, N. J. D., Templeton, M. R., Clark, J. M., Gough, R. and Freeman, C.: The impact of climate change on the treatability of dissolved organic matter (DOM) in upland water supplies: A UK perspective, *Sci. Total Environ.*, 473–474, 714–730, doi:10.1016/j.scitotenv.2013.12.095, 2014b.

Ritson, J. P., Brazier, R. E., Graham, N. J. D., Freeman, C., Templeton, M. R. and Clark, J.: The effect of drought on dissolved organic carbon (DOC) release from peatland soil and vegetation sources, *Biogeosciences Discuss.*, (10.5194/bg-2016-517) [online] Available from: <http://dx.doi.org/10.5194/bg-2016-517> (Accessed 30 January 2017), 2017.

Rius, D., Vanni re, B. and Galop, D.: Fire frequency and landscape management in the northwestern Pyrenean piedmont, France, since the early Neolithic (8000 cal. BP), *The Holocene*, 19(6), 847–859, doi:10.1177/0959683609105299, 2009.

Rius, D., Vanni re, B. and Galop, D.: Holocene history of fire, vegetation and land use from the central Pyrenees (France), *Quat. Res.*, 77(01), 54–64, doi:10.1016/j.yqres.2011.09.009, 2012.

Rocchini, D., Hortal, J., Lengyel, S., Lobo, J. M., Jiménez-Valverde, A., Ricotta, C., Bacaro, G. and Chiarucci, A.: Accounting for uncertainty when mapping species distributions: The need for maps of ignorance, *Prog. Phys. Geogr. Earth Environ.*, 35(2), 211–226, doi:10.1177/0309133311399491, 2011.

Rocheftort, L. and Lode, E.: Restoration of Degraded Boreal Peatlands, in *Boreal Peatland Ecosystems*, edited by R. K. Wieder and D. H. Vitt, pp. 381–423, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2006.

Rode, M., Wade, A. J., Cohen, M. J., Hensley, R. T., Bowes, M. J., Kirchner, J. W., Arhonditsis, G. B., Jordan, P., Kronvang, B., Halliday, S. J., Skeffington, R. A., Rozemeijer, J. C., Aubert, A. H., Rinke, K. and Jomaa, S.: Sensors in the Stream: The High-Frequency Wave of the Present, *Environ. Sci. Technol.*, 50(19), 10297–10307, doi:10.1021/acs.est.6b02155, 2016.

Rogora, M., Frate, L., Carranza, M. L., Freppaz, M., Stanisci, A., Bertani, I., Bottarin, R., Brambilla, A., Canullo, R., Carbognani, M., Cerrato, C., Chelli, S., Cremonese, E., Cutini, M., Di Musciano, M., Erschbamer, B., Godone, D., Iocchi, M., Isabellon, M., Magnani, A., Mazzola, L., Morra di Cella, U., Pauli, H., Petey, M., Petriccione, B., Porro, F., Psenner, R., Rossetti, G., Scotti, A., Sommaruga, R., Tappeiner, U., Theurillat, J.-P., Tomaselli, M.,

- Viglietti, D., Viterbi, R., Vittoz, P., Winkler, M. and Matteucci, G.: Assessment of climate change effects on mountain ecosystems through a cross-site analysis in the Alps and Apennines, *Sci. Total Environ.*, 624, 1429–1442, doi:10.1016/j.scitotenv.2017.12.155, 2018.
- Rook, J. J.: Formation of haloforms during chlorination of natural waters, *Water Treat Exam*, 23, 234–243, 1974.
- Rosenzweig, C., Karoly, D., Vicarelli, M., Neofotis, P., Wu, Q., Casassa, G., Menzel, A., Root, T. L., Estrella, N., Seguin, B., Tryjanowski, P., Liu, C., Rawlins, S. and Imeson, A.: Attributing physical and biological impacts to anthropogenic climate change, *Nature*, 453(7193), 353–357, doi:10.1038/nature06937, 2008.
- Rosset, T., Binet, S., Antoine, J.-M., Lerigoleur, E., Rigal, F. and Gandois, L.: Drivers of seasonal and event scale DOC dynamics at the outlet of mountainous peatlands revealed by high frequency monitoring, *Biogeosciences*, 2019a.
- Rosset, T., Gandois, L., Le Roux, G., Teisserenc, R., Durantez Jimenez, P., Camboulive, T. and Binet, S.: Peatland contribution to stream organic carbon exports from a montane watershed, *J. Geophys. Res. Biogeosciences*, 2019b.
- Rothwell, J. J., Evans, M. G., Daniels, S. M. and Allott, T. E. H.: Baseflow and stormflow metal concentrations in streams draining contaminated peat moorlands in the Peak District National Park (UK), *J. Hydrol.*, 341(1), 90–104, doi:10.1016/j.jhydrol.2007.05.004, 2007.
- Roulet, N. and Moore, T. R.: Environmental chemistry: Browning the waters, *Nature*, 444(7117), 444283a, doi:10.1038/444283a, 2006.
- Roulet, N. T., Lafleur, P. M., Richard, P. J. H., Moore, T. R., Humphreys, E. R. and Bubier, J.: Contemporary carbon balance and late Holocene carbon accumulation in a northern peatland, *Glob. Change Biol.*, 13(2), 397–411, doi:10.1111/j.1365-2486.2006.01292.x, 2007.
- Ryder, E., de Eyto, E., Dillane, M., Poole, R. and Jennings, E.: Identifying the role of environmental drivers in organic carbon export from a forested peat catchment, *Sci. Total Environ.*, 490, 28–36, doi:10.1016/j.scitotenv.2014.04.091, 2014.
- Sanderman, J., Baldock, J. A. and Amundson, R.: Dissolved organic carbon chemistry and dynamics in contrasting forest and grassland soils, *Biogeochemistry*, 89(2), 181–198, doi:10.1007/s10533-008-9211-x, 2008.
- Saraceno, J. F., Pellerin, B. A., Downing, B. D., Boss, E., Bachand, P. A. M. and Bergamaschi, B. A.: High-frequency in situ optical measurements during a storm event: Assessing relationships between dissolved organic matter, sediment concentrations, and hydrologic processes, *J. Geophys. Res. Biogeosciences*, 114(G4), G00F09, doi:10.1029/2009JG000989, 2009.
- Saulnier, M., Cunill Artigas, R., Fomou, L. F., Buscaino, S., Métaillé, J.-P., Galop, D. and Py-Saragaglia, V.: A study of late Holocene local vegetation dynamics and responses to land use changes in an ancient charcoal making woodland in the central Pyrenees (Ariège, France), using pedoanthracology, *Veg. Hist. Archaeobotany*, doi:10.1007/s00334-019-00740-7, 2019.
- Sawicka, K., Rowe, E. C., Evans, C. D., Monteith, D. T., E.I.Vanguelova, Wade, A. J. and J.M.Clark: Modelling impacts of atmospheric deposition and temperature on long-term DOC trends, *Sci. Total Environ.*, 578, 323–336, doi:10.1016/j.scitotenv.2016.10.164, 2017.
- Sazawa, K., Wakimoto, T., Fukushima, M., Yustiawati, Y., Syawal, M. S., Hata, N., Taguchi, S., Tanaka, S., Tanaka, D. and Kuramitz, H.: Impact of Peat Fire on the Soil and Export of Dissolved Organic Carbon in Tropical Peat Soil, Central Kalimantan, Indonesia, *ACS Earth Space Chem.*, 2(7), 692–701, doi:10.1021/acsearthspacechem.8b00018, 2018.
- Scharlemann, J. P., Tanner, E. V., Hiederer, R. and Kapos, V.: Global soil carbon: understanding and managing the largest terrestrial carbon pool, *Carbon Manag.*, 5(1), 81–91, doi:10.4155/cmt.13.77, 2014.

- Schelker, J., Grabs, T., Bishop, K. and Laudon, H.: Drivers of increased organic carbon concentrations in stream water following forest disturbance: Separating effects of changes in flow pathways and soil warming, *J. Geophys. Res. Biogeosciences*, 118(4), 1814–1827, doi:10.1002/2013JG002309, 2013.
- Schiff, S., Aravena, R., Mewhinney, E., Elgood, R., Warner, B., Dillon, P. and Trumbore, S.: Precambrian Shield Wetlands: Hydrologic Control of the Sources and Export of Dissolved Organic Matter, *Clim. Change*, 40(2), 167–188, doi:10.1023/A:1005496331593, 1998.
- Schlesinger, W. H. and Melack, J. M.: Transport of organic carbon in the world's rivers, *Tellus*, 33(2), 172–187, doi:10.1111/j.2153-3490.1981.tb01742.x, 1981.
- Schnapper, A.: Conception d'une application web d'alimentation d'une base de données spatiale pour un observatoire de recherche., 2017.
- Schnitchen, C., Charman, D. J., Magyari, E., Braun, M., Grigorszky, I., Tóthmérész, B., Molnár, M. and Szántó, Z.: Reconstructing hydrological variability from testate amoebae analysis in Carpathian peatlands, *J. Paleolimnol.*, 36(1), 1–17, doi:10.1007/s10933-006-0001-y, 2006.
- Schumann, M., Thevs, N. and Joosten, H.: Extent and degradation of peatlands on the Ruergai Plateau (Tibet, China) assessed by remote sensing, in *Proc. Intern. Peat Congress Tullamore. Pristine Mire Landscape*, pp. 77–80., 2008.
- Scribe, P. and Irace, S.: Analyse de la matière organique des milieux aquatiques : prétraitement des échantillons, in *L'échantillonnage : du prélèvement à l'analyse*, edited by D. Rambaud, pp. 135–151, ORSTOM, Paris. [online] Available from: <http://www.documentation.ird.fr/hor/fdi:010011619> (Accessed 4 September 2019), 1997.
- Sextstone, G. A., Clow, D. W., Fassnacht, S. R., Liston, G. E., Hiemstra, C. A., Knowles, J. F. and Penn, C. A.: Snow Sublimation in Mountain Environments and Its Sensitivity to Forest Disturbance and Climate Warming, *Water Resour. Res.*, 54(2), 1191–1211, doi:10.1002/2017WR021172, 2018.
- Seybold, E. and McGlynn, B.: Hydrologic and biogeochemical drivers of dissolved organic carbon and nitrate uptake in a headwater stream network, *Biogeochemistry*, 138(1), 23–48, doi:10.1007/s10533-018-0426-1, 2018.
- Shotyk, W., Weiss, D., Appleby, P. G., Cheburkin, A. K., Frei, R., Gloor, M., Kramers, J. D., Reese, S. and Knaap, W. O. V. D.: History of Atmospheric Lead Deposition Since 12,370 14C yr BP from a Peat Bog, Jura Mountains, Switzerland, *Science*, 281(5383), 1635–1640, doi:10.1126/science.281.5383.1635, 1998.
- Shultz, M., Pellerin, B., Aiken, G., Martin, J. and Raymond, P.: High Frequency Data Exposes Nonlinear Seasonal Controls on Dissolved Organic Matter in a Large Watershed, *Environ. Sci. Technol.*, 52(10), 5644–5652, doi:10.1021/acs.est.7b04579, 2018.
- Siewert, M. B.: High-resolution digital mapping of soil organic carbon in permafrost terrain using machine learning: a case study in a sub-Arctic peatland environment, *Biogeosciences*, 15(6), 1663–1682, doi:10.5194/bg-15-1663-2018, 2018.
- Sjögren, P., Van der Knaap, W. O., Van Leeuwen, J. F. N., Andrič, M., Grünig, A. and others: The occurrence of an upper decomposed peat layer, or “kultureller Trockenhorizont”, in the Alps and Jura Mountains, *Mires Peat*, 2(5), 1–14, 2007.
- Skeffington, R. A., Halliday, S. J., Wade, A. J., Bowes, M. J. and Loewenthal, M.: Using high-frequency water quality data to assess sampling strategies for the EU Water Framework Directive, *Hydrol. Earth Syst. Sci.*, 19, 2491–2504, doi:10.5194/hess-19-2491-2015, 2015.
- Slomkowski, S., Alemán, J. V., Gilbert, R. G., Hess, M., Horie, K., Jones, R. G., Kubisa, P., Meisel, I., Mormann, W., Penczek, S. and Stepto, R. F. T.: Terminology of polymers and polymerization processes in dispersed systems (IUPAC Recommendations 2011), *Pure Appl. Chem.*, 83(12), 2229–2259, doi:10.1351/PAC-REC-10-06-03, 2011.

- SMMAHD: Programme de réhabilitation fonctionnelle des tourbières du massif jurassien franc-comtois, Life Tourbières Jura [online] Available from: <http://www.life-tourbieres-jura.fr/> (Accessed 10 September 2019), 2019.
- Snyder, L., Potter, J. D. and McDowell, W. H.: An Evaluation of Nitrate, fDOM, and Turbidity Sensors in New Hampshire Streams, *Water Resour. Res.*, 54(3), 2466–2479, doi:10.1002/2017WR020678, 2018.
- SOeS: Description sheets of mires areas in mainland France, Service de l'Observation et des Statistiques. [online] Available from: <https://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/sites/default/files/2019-01/documents-de-travail-11-fiches-descriptives-de-massifs-a-tourbieres-de-france-metropolitaine-mars2013.pdf> (Accessed 7 February 2019), 2013.
- Song, Y. and Müller, G., Eds.: Introduction, in *Sediment-Water Interactions in Anoxic Freshwater Sediments: Mobility of Heavy Metals and Nutrients*, pp. 3–8, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1999.
- Spencer, R. G. M., Aiken, G. R., Dornblaser, M. M., Butler, K. D., Holmes, R. M., Fiske, G., Mann, P. J. and Stubbins, A.: Chromophoric dissolved organic matter export from U.S. rivers, *Geophys. Res. Lett.*, 40(8), 1575–1579, doi:10.1002/grl.50357, 2013.
- Sprenger, M. and McIntosh, A.: Relationship between concentrations of aluminum, cadmium, lead, and zinc in water, sediments, and aquatic macrophytes in six acidic lakes, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 18(1), 225–231, doi:10.1007/BF01056207, 1989.
- Squeo, F. A., Warner, B. G., Aravena, R. and Espinoza, D.: Bofedales: high altitude peatlands of the central Andes, *Rev. Chil. Hist. Nat.*, 79(2) [online] Available from: <http://www.redalyc.org/resumen.oa?id=369944278010> (Accessed 5 July 2018), 2006.
- Stedmon, C. A., Markager, S. and Bro, R.: Tracing dissolved organic matter in aquatic environments using a new approach to fluorescence spectroscopy, *Mar. Chem.*, 82(3), 239–254, doi:10.1016/S0304-4203(03)00072-0, 2003.
- Steinmann, P. and Shotyk, W.: Chemical composition, pH, and redox state of sulfur and iron in complete vertical porewater profiles from two Sphagnum peat bogs, Jura Mountains, Switzerland, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61(6), 1143–1163, doi:10.1016/S0016-7037(96)00401-2, 1997.
- Stimson, A. G., Allott, T. E. H., Boulton, S. and Evans, M. G.: Reservoirs as hotspots of fluvial carbon cycling in peatland catchments, *Sci. Total Environ.*, 580, 398–411, doi:10.1016/j.scitotenv.2016.11.193, 2017.
- Stocker, T.: *Climate change 2013: the physical science basis: Working Group I contribution to the Fifth assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge University Press., 2014.
- Strack, M. and Zuback, Y. C. A.: Annual carbon balance of a peatland 10 yr following restoration, *Biogeosciences*, 10(5), 2885–2896, doi:10.5194/bg-10-2885-2013, 2013.
- Strack, M., Waddington, J. M., Bourbonniere, R. A., Buckton, E. L., Shaw, K., Whittington, P. and Price, J. S.: Effect of water table drawdown on peatland dissolved organic carbon export and dynamics, *Hydrol. Process.*, 22(17), 3373–3385, doi:10.1002/hyp.6931, 2008.
- Strack, M., Zuback, Y., McCarter, C. and Price, J.: Changes in dissolved organic carbon quality in soils and discharge 10 years after peatland restoration, *J. Hydrol.*, 527, 345–354, doi:10.1016/j.jhydrol.2015.04.061, 2015.
- Strohmeier, S., Knorr, K.-H., Reichert, M., Frei, S., Fleckenstein, J. H., Peiffer, S. and Matzner, E.: Concentrations and fluxes of dissolved organic carbon in runoff from a forested catchment: insights from high frequency measurements, *Biogeosciences*, 10(2), 905–916, doi:10.5194/bg-10-905-2013, 2013.

- Stropp, J., Ladle, R. J., Malhado, A. C. M., Hortal, J., Gaffuri, J., Temperley, W. H., Skøien, J. O. and Mayaux, P.: Mapping ignorance: 300 years of collecting flowering plants in Africa, *Glob. Ecol. Biogeogr.*, 25(9), 1085–1096, doi:10.1111/geb.12468, 2016.
- Sun, G., McNulty, S. G., Lu, J., Amatya, D. M., Liang, Y. and Kolka, R. K.: Regional annual water yield from forest lands and its response to potential deforestation across the southeastern United States, *J. Hydrol.*, 308(1), 258–268, doi:10.1016/j.jhydrol.2004.11.021, 2005.
- Syed, K. H., Flanagan, L. B., Carlson, P. J., Glenn, A. J. and Van Gaalen, K. E.: Environmental control of net ecosystem CO₂ exchange in a treed, moderately rich fen in northern Alberta, *Agric. For. Meteorol.*, 140(1), 97–114, doi:10.1016/j.agrformet.2006.03.022, 2006.
- Szczypta, C., Gascoin, S., Houet, T., Hagolle, O., Dejoux, J.-F., Vigneau, C. and Fanise, P.: Impact of climate and land cover changes on snow cover in a small Pyrenean catchment, *J. Hydrol.*, 521, 84–99, doi:10.1016/j.jhydrol.2014.11.060, 2015.
- Taillardat, P., Friess Daniel, A. and Lupascu, M.: Mangrove blue carbon strategies for climate change mitigation are most effective at the national scale, *Biol. Lett.*, 14(10), 20180251, doi:10.1098/rsbl.2018.0251, 2018.
- Takakai, F., Morishita, T., Hashidoko, Y., Darung, U., Kuramochi, K., Dohong, S., Limin, S. H. and Hatano, R.: Effects of agricultural land-use change and forest fire on N₂O emission from tropical peatlands, Central Kalimantan, Indonesia, *Soil Sci. Plant Nutr.*, 52(5), 662–674, doi:10.1111/j.1747-0765.2006.00084.x, 2006.
- Tang, A. C. I., Stoy, P. C., Hirata, R., Musin, K. K., Aeries, E. B., Wenceslaus, J., Shimizu, M. and Melling, L.: The exchange of water and energy between a tropical peat forest and the atmosphere: Seasonal trends and comparison against other tropical rainforests, *Sci. Total Environ.*, 683, 166–174, doi:10.1016/j.scitotenv.2019.05.217, 2019.
- Tang, J., Yurova, A. Y., Schurgers, G., Miller, P. A., Olin, S., Smith, B., Siewert, M. B., Olefeldt, D., Pilesjö, P. and Poska, A.: Drivers of dissolved organic carbon export in a subarctic catchment: Importance of microbial decomposition, sorption-desorption, peatland and lateral flow, *Sci. Total Environ.*, 622–623, 260–274, doi:10.1016/j.scitotenv.2017.11.252, 2018.
- Tang, R., Clark, J. M., Bond, T., Graham, N., Hughes, D. and Freeman, C.: Assessment of potential climate change impacts on peatland dissolved organic carbon release and drinking water treatment from laboratory experiments, *ResearchGate*, 173, 270–277, doi:10.1016/j.envpol.2012.09.022, 2013.
- Tanneberger, F., Moen, A., Joosten, H. and Nilsen, N.: The peatland map of Europe, 2017.
- Tardieu, H., Rochfeld, A. and Colletti, R.: La méthode MERISE - principes et outils, [online] Available from: <http://infoscience.epfl.ch/record/51961>, 1984.
- Ternet, Y., Colchen, M., Debros, E., Azambre, B., Debon, F., Bouchez, J., Gleizes, G., Leblanc, D., Bakalowicz, M. and Jauzion, G.: Notice explicative carte géol. France (1/50 000), feuille Aulus-les-Bains (1086), BRGM Ed. Orléans, 1997.
- Tetzlaff, D., Birkel, C., Dick, J., Geris, J. and Soulsby, C.: Storage dynamics in hydrogeological units control hillslope connectivity, runoff generation, and the evolution of catchment transit time distributions, *Water Resour. Res.*, 50(2), 969–985, doi:10.1002/2013WR014147, 2014.
- Tfaily, M. M., Hamdan, R., Corbett, J. E., Chanton, J. P., Glaser, P. H. and Cooper, W. T.: Investigating dissolved organic matter decomposition in northern peatlands using complimentary analytical techniques, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 112, 116–129, doi:10.1016/j.gca.2013.03.002, 2013.
- Thomas, J. D.: The role of dissolved organic matter, particularly free amino acids and humic substances, in freshwater ecosystems, *Freshw. Biol.*, 38(1), 1–36, doi:10.1046/j.1365-2427.1997.00206.x, 1997.

- Thompson, D. K. and Waddington, J. M.: Wildfire effects on vadose zone hydrology in forested boreal peatland microforms, *J. Hydrol.*, 486, 48–56, doi:10.1016/j.jhydrol.2013.01.014, 2013.
- Tiner, R. W.: The Concept of a Hydrophyte for Wetland Identification, *BioScience*, 41(4), 236–247, doi:10.2307/1311413, 1991.
- Tipping, E., Rey-Castro, C., Bryan, S. E. and Hamilton-Taylor, J.: Al(III) and Fe(III) binding by humic substances in freshwaters, and implications for trace metal speciation, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66(18), 3211–3224, doi:10.1016/S0016-7037(02)00930-4, 2002.
- Tipping, E., Smith, E. J., Lawlor, A. J., Hughes, S. and Stevens, P. A.: Predicting the release of metals from ombrotrophic peat due to drought-induced acidification, *Environ. Pollut.*, 123(2), 239–253, doi:10.1016/S0269-7491(02)00375-5, 2003.
- Tipping, E., Billett, M. F., Bryant, C. L., Buckingham, S. and Thacker, S. A.: Sources and ages of dissolved organic matter in peatland streams: evidence from chemistry mixture modelling and radiocarbon data, *Biogeochemistry*, 100(1–3), 121–137, doi:10.1007/s10533-010-9409-6, 2010.
- Tiwari, T., Laudon, H., Beven, K. and Ågren, A. M.: Downstream changes in DOC: Inferring contributions in the face of model uncertainties, *Water Resour. Res.*, 50(1), 514–525, doi:10.1002/2013WR014275, 2014.
- Tranvik, L. J. and Jansson, M.: Climate change (Communication arising): Terrestrial export of organic carbon, *Nature*, 415(6874), 861–862, doi:10.1038/415861b, 2002.
- Tunaley, C., Tetzlaff, D., Lessels, J. and Soulsby, C.: Linking high-frequency DOC dynamics to the age of connected water sources, *Water Resour. Res.*, 52(7), 5232–5247, doi:10.1002/2015WR018419, 2016.
- Tunaley, C., Tetzlaff, D., Wang, H. and Soulsby, C.: Spatio-temporal diel DOC cycles in a wet, low energy, northern catchment: Highlighting and questioning the sub-daily rhythms of catchment functioning, *J. Hydrol.*, 563, 962–974, doi:10.1016/j.jhydrol.2018.06.056, 2018.
- Ulseth, A. J., Hall, R. O., Canadell, M. B., Madinger, H. L., Niayifar, A. and Battin, T. J.: Distinct air–water gas exchange regimes in low- and high-energy streams, *Nat. Geosci.*, 12(4), 259, doi:10.1038/s41561-019-0324-8, 2019.
- UNEP Assembly: Conservation and sustainable management of peatlands*, Nairobi. [online] Available from: <https://papersmart.unon.org/resolution/uploads/k1900729.pdf> (Accessed 3 June 2019), 2019.
- Urban, N. R., Bayley, S. E. and Eisenreich, S. J.: Export of dissolved organic carbon and acidity from peatlands, *Water Resour. Res.*, 25(7), 1619–1628, doi:10.1029/WR025i007p01619, 1989.
- Urbanová, Z., Bárta, J. and Pícek, T.: Methane Emissions and Methanogenic Archaea on Pristine, Drained and Restored Mountain Peatlands, Central Europe, *Ecosystems*, 16(4), 664–677, doi:10.1007/s10021-013-9637-4, 2013.
- Väliranta, M., Blundell, A., Charman, D. J., Karofeld, E., Korhola, A., Sillasoo, Ü. and Tuittila, E.-S.: Reconstructing peatland water tables using transfer functions for plant macrofossils and testate amoebae: A methodological comparison, *Quat. Int.*, 268, 34–43, doi:10.1016/j.quaint.2011.05.024, 2012.
- Veber, G., Kull, A., Villa, J. A., Maddison, M., Paal, J., Oja, T., Iturraspe, R., Pärn, J., Teemusk, A. and Mander, Ü.: Greenhouse gas emissions in natural and managed peatlands of America: Case studies along a latitudinal gradient, *Ecol. Eng.*, 114, 34–45, doi:10.1016/j.ecoleng.2017.06.068, 2018.
- Vestgarden, L. S., Austnes, K. and Strand, L. T.: Vegetation control on DOC, DON and DIN concentrations in soil water from a montane system, southern Norway, 2010.
- Vidal, J.-P., Martin, E., Franchistéguy, L., Baillon, M. and Soubeyroux, J.-M.: A 50-year high-resolution atmospheric reanalysis over France with the Safran system, *Int. J. Climatol.*, 30(11), 1627–1644, doi:10.1002/joc.2003, 2010.

Vieville, J.: Etude hydrogéologique du Massif de Lers (Pyrénées ariégeoises), Université du Languedoc, Laboratoire souterrain du CNRS de Moulis, 1983.

Villanova, M., Casteras and Godechot: Notice explicative carte géol. France (1/50 000), feuille Lourdes (1052), Bureau de recherches géologiques et minières. Orléans, 1970.

Viviroli, D., Dürr, H. H., Messerli, B., Meybeck, M. and Weingartner, R.: Mountains of the world, water towers for humanity: Typology, mapping, and global significance, *Water Resour. Res.*, 43(7), doi:10.1029/2006WR005653, 2007.

Waletzko, E. J. and Mitsch, W. J.: The Carbon Balance of Two Riverine Wetlands Fifteen Years After Their Creation, *Wetlands*, 33(6), 989–999, doi:10.1007/s13157-013-0457-2, 2013.

Walling, D. E. and Webb, B. W.: Estimating the discharge of contaminants to coastal waters by rivers: Some cautionary comments, *Mar. Pollut. Bull.*, 16(12), 488–492, doi:10.1016/0025-326X(85)90382-0, 1985.

Wang, J., Sammis, T. W., Andales, A. A., Simmons, L. J., Gutschick, V. P. and Miller, D. R.: Crop coefficients of open-canopy pecan orchards, *Agric. Water Manag.*, 88(1), 253–262, doi:10.1016/j.agwat.2006.11.003, 2007.

Ward, N. D., Bianchi, T. S., Medeiros, P. M., Seidel, M., Richey, J. E., Keil, R. G. and Sawakuchi, H. O.: Where Carbon Goes When Water Flows: Carbon Cycling across the Aquatic Continuum, *Front. Mar. Sci.*, 4, doi:10.3389/fmars.2017.00007, 2017.

Warner, B. G., Kubiw, H. J. and Hanf, K. I.: An anthropogenic cause for quaking mire formation in southwestern Ontario, *Nature*, 340(6232), 380, doi:10.1038/340380a0, 1989.

Watras, C. J., Hanson, P. C., Stacy, T. L., Morrison, K. M., Mather, J., Hu, Y.-H. and Milewski, P.: A temperature compensation method for CDOM fluorescence sensors in freshwater, *Limnol. Oceanogr. Methods*, 9(7), 296–301, doi:10.4319/lom.2011.9.296, 2011.

Webb, J. R., Santos, I. R., Maher, D. T. and Finlay, K.: The Importance of Aquatic Carbon Fluxes in Net Ecosystem Carbon Budgets: A Catchment-Scale Review, *Ecosystems*, doi:10.1007/s10021-018-0284-7, 2018.

Weishaar, J. L., Aiken, G. R., Bergamaschi, B. A., Fram, M. S., Fujii, R. and Mopper, K.: Evaluation of Specific Ultraviolet Absorbance as an Indicator of the Chemical Composition and Reactivity of Dissolved Organic Carbon, *Environ. Sci. Technol.*, 37(20), 4702–4708, doi:10.1021/es030360x, 2003.

Whitfield, C. J., Aherne, J., Gibson, J. J., Seabert, T. A. and Watmough, S. A.: The controls on boreal peatland surface water chemistry in Northern Alberta, Canada, *Hydrol. Process.*, 24(15), 2143–2155, doi:10.1002/hyp.7637, 2010.

Wieder, R. K.: Peat and water chemistry at Big Run Bog, a peatland in the Appalachian mountains of West Virginia, USA, *Biogeochemistry*, 1(3), 277–302, doi:10.1007/BF02187203, 1985.

Willey, J. D., Kieber, R. J., Eyman, M. S. and Avery, G. B.: Rainwater dissolved organic carbon: Concentrations and global flux, *Glob. Biogeochem. Cycles*, 14(1), 139–148, doi:10.1029/1999GB900036, 2000.

Wit, F., Müller, D., Baum, A., Warneke, T., Pranowo, W. S., Müller, M. and Rixen, T.: The impact of disturbed peatlands on river outgassing in Southeast Asia, *Nat. Commun.*, 6(1), 1–9, doi:10.1038/ncomms10155, 2015.

Worrall, F., Burt, T. P., Jaeban, R. Y., Warburton, J. and Shedden, R.: Release of dissolved organic carbon from upland peat, *Hydrol. Process.*, 16(17), 3487–3504, doi:10.1002/hyp.1111, 2002.

Worrall, F., Reed, M., Warburton, J. and Burt, T.: Carbon budget for a British upland peat catchment, *Sci. Total Environ.*, 312(1), 133–146, doi:10.1016/S0048-9697(03)00226-2, 2003.

- Worrall, F., Burt, T. P. and Adamson, J. K.: Trends in Drought Frequency – the Fate of DOC Export From British Peatlands, *Clim. Change*, 76(3–4), 339–359, doi:10.1007/s10584-006-9069-7, 2006.
- Worrall, F., Armstrong, A. and Adamson, J. K.: The effects of burning and sheep-grazing on water table depth and soil water quality in a upland peat, *J. Hydrol.*, 339(1), 1–14, doi:10.1016/j.jhydrol.2006.12.025, 2007.
- Wu, J., Kutzbach, L., Jager, D., Wille, C. and Wilmking, M.: Evapotranspiration dynamics in a boreal peatland and its impact on the water and energy balance, *J. Geophys. Res. Biogeosciences*, 115(G4), doi:10.1029/2009JG001075, 2010.
- Wu, Y., Chan, E., Melton, J. R. and Versegny, D. L.: A map of global peatland distribution created using machine learning for use in terrestrial ecosystem and earth system models, *Geosci. Model Dev. Discuss.*, 1–21, doi:10.5194/gmd-2017-152, 2017.
- Xu, J., Morris, P. J., Liu, J. and Holden, J.: PEATMAP: Refining estimates of global peatland distribution based on a meta-analysis, *CATENA*, 160, 134–140, doi:10.1016/j.catena.2017.09.010, 2018.
- Yallop, A. R., Clutterbuck, B. and Thacker, J.: Increases in humic dissolved organic carbon export from upland peat catchments: the role of temperature, declining sulphur deposition and changes in land management, *Clim. Res.*, 45, 43–56, doi:10.3354/cr00884, 2010.
- Yang, L., Chang, S.-W., Shin, H.-S. and Hur, J.: Tracking the evolution of stream DOM source during storm events using end member mixing analysis based on DOM quality, *J. Hydrol.*, 523, 333–341, doi:10.1016/j.jhydrol.2015.01.074, 2015.
- Yu, Z., Loisel, J., Brosseau, D. P., Beilman, D. W. and Hunt, S. J.: Global peatland dynamics since the Last Glacial Maximum: GLOBAL PEATLANDS SINCE THE LGM, *Geophys. Res. Lett.*, 37(13), n/a-n/a, doi:10.1029/2010GL043584, 2010.
- Yu, Z., Ruddiman, W. F., Crucifix, M. C. and Oldfield, F. A.: Holocene carbon flux histories of the world's peatlands: Global carbon-cycle implications, *The Holocene*, 21(5), 761–774, doi:10.1177/0959683610386982, 2011a.
- Yu, Z., Beilman, D. W., Froelking, S., MacDonald, G. M., Roulet, N. T., Camill, P. and Charman, D. J.: Peatlands and Their Role in the Global Carbon Cycle, *Eos Trans. Am. Geophys. Union*, 92(12), 97–98, doi:10.1029/2011EO120001, 2011b.
- Zemp, M., Haeberli, W., Hoelzle, M. and Paul, F.: Alpine glaciers to disappear within decades?, *Geophys. Res. Lett.*, 33(13), doi:10.1029/2006GL026319, 2006.
- Zhang, M., Bu, Z., Jiang, M., Wang, S., Liu, S., Chen, X., Hao, J. and Liao, W.: The development of Hani peatland in the Changbai mountains (NE China) and its response to the variations of the East Asian summer monsoon, *Sci. Total Environ.*, 692, 818–832, doi:10.1016/j.scitotenv.2019.07.287, 2019.
- Zheng, Y., Waldron, S. and Flowers, H.: Fluvial dissolved organic carbon composition varies spatially and seasonally in a small catchment draining a wind farm and felled forestry., *Sci. Total Environ.*, 626, 785–794, doi:10.1016/j.scitotenv.2018.01.001, 2018.
- Zhou, W., Lu, X., Wu, Z., Deng, L., Jull, A. J. T., Donahue, D. and Beck, W.: Peat record reflecting Holocene climatic change in the Zoigê Plateau and AMS radiocarbon dating, *Chin. Sci. Bull.*, 47(1), 66–70, doi:10.1360/02tb9013, 2002.